

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Departamento de Ingeniería Química
Y Tecnología del Medio Ambiente**

**NUEVOS MATERIALES DE CARBONO
PARA
EL ALMACENAMIENTO Y LA PRODUCCIÓN
DE ENERGÍA**

TESIS DOCTORAL

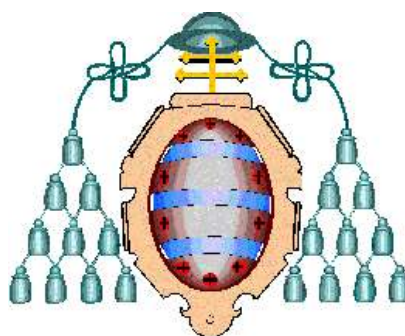
POR

MARTA SEVILLA SOLÍS

2008



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE



NUEVOS MATERIALES DE CARBONO
PARA
EL ALMACENAMIENTO Y LA PRODUCCIÓN
DE ENERGÍA

Tesis presentada por la Ingeniero Químico
Marta Sevilla Solís para optar al grado
de Doctor por la Universidad de Oviedo

2008

A mi padrino

*Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto,
y pensar lo que nadie más ha pensado*

Albert Szent-Györgi (1893-1986)

Índice

Lista de Figuras	I
Lista de Tablas	XVIII
Agradecimientos	XXV
Resumen	XXVII
Abstract	XXIX
Introducción General	1
 Capítulo 1. PREPARACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO MESOPOROSO CON ELEVADA POROSIDAD TEXTURAL Y TAMAÑO DE PORO CONTROLABLE	 13
 1.1. INTRODUCCIÓN	 13
1.1.1. Materiales de carbono mesoporoso	13
1.1.2. Objetivos	18
 1.2. PARTE EXPERIMENTAL	 19
1.2.1. Síntesis de los materiales de sílice	19
1.2.2. Síntesis de los materiales de carbono	20
1.2.3. Caracterización de los materiales	21
1.2.3.1. Difracción de rayos X	21
1.2.3.2. Isotermas de adsorción	21
1.2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21

1.2.3.4.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	21
1.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
1.3.1.	Control de la estructura de los materiales de sílice mesoestructurada de tipo HMS	22
1.3.2.	Control del tamaño de poros de los carbonos nanomoldeados	33
1.3.3.	Control de la porosidad	40
1.4.	CONCLUSIONES	45
1.5.	REFERENCIAS	46
Capítulo 2.	ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO COMO ELECTRODOS DE CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS DE MATERIALES DE CARBONO MESOPOROSO OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE NANOMOLDEO	51
2.1.	INTRODUCCIÓN	51
2.1.1.	Condensadores electroquímicos	51
2.1.2.	Objetivos	59
2.2.	PARTE EXPERIMENTAL	59
2.2.1.	Materiales de carbono	59
2.2.2.	Caracterización de los materiales	61
2.2.2.1.	Caracterización textural	61
2.2.2.2.	Caracterización fisicoquímica	63
2.2.2.2.1.	Análisis elemental	63

2.2.2.2.2.	Entalpía de inmersión en agua	63
2.2.2.2.3.	Desorción térmica programada (TPD)	64
2.2.2.2.4.	Conductividad eléctrica	65
2.2.2.3.	Caracterización electroquímica	65
2.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
2.3.1.	Propiedades texturales de los carbonos mesoporosos	68
2.3.2.	Composición química de los materiales de carbono	72
2.3.3.	Comportamiento electroquímico	74
2.3.2.1.	Electrolitos acuosos	74
2.3.2.1.1.	Voltametría cíclica	74
2.3.2.1.2.	Ciclos de carga/descarga galvanostática	78
2.3.2.2.	Electrolito orgánico	89
2.3.2.2.1.	Voltametría cíclica	89
2.3.2.2.2.	Ciclos de carga/descarga galvanostática	91
2.4.	CONCLUSIONES	98
2.5.	REFERENCIAS	99
CAPÍTULO 3.	GRAFITIZACIÓN CATALÍTICA DE CARBONOS MESOPOROSOS OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE NANOMOLDEO	107
3.1.	INTRODUCCIÓN	107
3.1.1.	Objetivos	109

3.2. PARTE EXPERIMENTAL	110
3.2.1. Síntesis de los materiales de sílice	110
3.2.2. Preparación de los materiales de carbono con estructuras grafíticas por réplica de los materiales de sílice	111
3.2.3. Caracterización de los materiales	114
3.2.3.1. Adsorción física de gases	114
3.2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	114
3.2.3.3. Difracción de rayos X	114
3.2.3.4. Espectroscopía Raman	115
3.2.3.5. Espectroscopía IR	115
3.2.3.6. Conductividad eléctrica	116
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	117
3.3.1. Características estructurales de los materiales de carbono nanomoldeados no grafitizados	117
3.3.2. Materiales de carbono preparados por grafitización catalítica mediante el empleo de diferentes sales metálicas	124
3.3.2.1. Influencia del precursor de carbono	130
3.3.2.2. Influencia del metal usado como catalizador	131
3.3.2.2.1. Alcohol furfurílico	131
3.3.2.2.2. Resina fenólica	136
3.3.2.3. Influencia de la cantidad de metal empleada	138
3.3.2.4. Influencia de la temperatura de precarbonización	140
3.3.2.4. Influencia de la temperatura final de	144
3.3.3. Conductividad eléctrica	145
3.4. CONCLUSIONES	148

3.5. REFERENCIAS	149
CAPÍTULO 4. PREPARACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO GRAFÍTICO MEDIANTE GRAFITIZACIÓN CATALÍTICA DE SACÁRIDOS TRATADOS HIDROTHERMALMENTE	155
4.1. INTRODUCCIÓN	155
4.1.1. Objetivos	157
4.2. PARTE EXPERIMENTAL	158
4.2.1. Preparación de los materiales de <i>pseudocarbono</i> a partir de sacáridos	158
4.2.2. Preparación de los materiales de carbono grafitico a partir de los sacáridos tratados hidrotermalmente	159
4.2.3. Caracterización de los materiales	160
4.2.3.1. Adsorción física de gases	160
4.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido y de	161
4.2.3.3. Difracción de rayos X	161
4.2.3.4. Espectroscopía Raman	162
4.2.3.5. Espectroscopía IR	162
4.2.3.6. Análisis elemental	162
4.2.3.7. Análisis termogravimétrico	163
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	163
4.3.1. Materiales de <i>pseudocarbono</i> obtenidos por tratamiento hidrotermal de sacáridos	164
4.3.1.1. Tratamiento hidrotermal de glucosa	164

a)	Influencia de la temperatura de tratamiento hidrotermal	165
b)	Influencia del tiempo de tratamiento hidrotermal	170
c)	Influencia de la concentración de la disolución de glucosa	171
4.3.1.2.	Tratamiento hidrotermal de almidón	174
4.3.1.3.	Tratamiento hidrotermal de sacarosa	177
4.3.2.	Grafitización catalítica de los materiales de pseudocarbono obtenidos por tratamiento hidrotermal de sacáridos	179
a)	Características estructurales de los materiales obtenidos por tratamiento térmico en el rango 300 - 700°C	180
b)	Características estructurales de los materiales obtenidos por tratamiento térmico en el rango 730 - 900°C	183
4.3.3.	Caracterización estructural de las nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs) extraídas de las muestras grafitizadas catalíticamente	192
4.4.	CONCLUSIONES	208
4.5.	REFERENCIAS	210
CAPÍTULO 5.	PREPARACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO GRAFÍTICO MEDIANTE GRAFITIZACIÓN CATALÍTICA POR VÍA DIRECTA DE SACÁRIDOS, SERRÍN Y GLUCONATOS DE HIERRO (II) Y COBALTO (II)	217

5.1. INTRODUCCIÓN	217
5.1.1. Objetivos	219
5.2. PARTE EXPERIMENTAL	220
5.2.1. Preparación de los materiales de carbono grafitico a partir de sacáridos	220
5.2.2. Preparación de los materiales de carbono grafitico a partir de serrín	221
5.2.3. Preparación de los materiales de carbono grafitico a partir de gluconatos de hierro (II) y cobalto (II)	221
5.2.4. Caracterización de los materiales	222
5.2.4.1. Adsorción física de gases	222
5.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido y de	223
5.2.4.3. Difracción de rayos X	223
5.2.4.4. Espectroscopía Raman	223
5.2.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	223
5.2.4.6. Análisis elemental	224
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	224
5.3.1. Propiedades estructurales de los materiales de carbono grafitizados catalíticamente	225
5.3.2. Caracterización estructural de las nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs)	230
5.3.2.1. Microscopía electrónica de las NCGs	234
5.3.2.2. Difracción de rayos X de las NCGs	241
5.3.2.3. Espectroscopía Raman de las NCGs	247
5.3.2.4. Propiedades texturales de las NCGs	252

5.4. CONCLUSIONES	255
5.5. REFERENCIAS	257
CAPÍTULO 6. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS SOBRE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO GRAFÍTICO	263
6.1. INTRODUCCIÓN	263
6.1.1. Pilas de combustible	263
6.1.2. Electrocatalizadores	268
6.1.3. Objetivos	272
6.2. PARTE EXPERIMENTAL	272
6.2.1. Materiales de carbono grafítico	272
6.2.2. Síntesis de los catalizadores de platino	273
6.2.3. Caracterización de los catalizadores	274
6.2.3.1. Caracterización física	274
6.2.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión	274
6.2.3.1.2. Difracción de rayos X	274
6.2.3.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	275
6.2.3.1.4. Análisis termogravimétrico	275
6.2.3.2. Caracterización electroquímica	275
6.2.3.2.1. Área superficial electroactiva (ASE)	275
6.2.3.2.2. Electrooxidación de metanol	277
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	278

6.3.1.	Características físicas de los catalizadores de Pt soportados sobre nanoestructuras de carbono grafitico	278
6.3.2.	Actividad catalítica de los catalizadores de Pt soportados sobre nanoestructuras de carbono grafitico	290
6.3.2.1.	Área superficial electroactiva (ASE)	290
6.3.2.2.	Electrooxidación de metanol	294
6.3.2.2.1.	Experimentos de voltametría	296
6.3.2.2.2.	Experimentos de cronoamperometría	300
6.4.	CONCLUSIONES	303
6.5.	REFERENCIAS	305
	Conclusiones Generales	313
	Publicaciones	319

LISTA DE FIGURAS

página

Introducción general

Figura I	Esquema del funcionamiento de un condensador electroquímico de doble capa (EDLC)	2
Figura II	Diagrama de Ragone para diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento y producción de energía. (Las líneas diagonales representan los tiempos característicos de operación de los diferentes dispositivos de almacenamiento o producción de energía)	2
Figura III	Técnica de <i>template</i> o nanomoldeo, empleando como molde sílice mesoporosa	3
Figura IV	Funcionamiento de una pila de combustible alimentada por H ₂	4
Capítulo 1	Preparación de materiales de carbono mesoporoso con elevada porosidad textural y tamaño de poro controlable	
Figura 1.1	Técnica de “template” o nanomoldeo, empleando como molde sílice mesoestructurada del tipo HMS	16
Figura 1.2	Representación esquemática del mecanismo de formación de las sílice mesoestructurada del tipo HMS	24
Figura 1.3	Imágenes de SEM de muestras de sílice HMS. a) S-25 y b) S-50-140	26
Figura 1.4	Imágenes de TEM de muestras de sílice HMS. a) S-25 y b) S-50-140	26

Figura 1.5	Espectros de difracción de rayos X de las muestras de sílice HMS preparadas a diferentes temperaturas de síntesis. a) S-25, b) S-50, c) S-65 y d) S-90. Para facilitar la comparación, las intensidades de los picos han sido normalizadas.	27
Figura 1.6	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de sílice HMS sintetizadas a diferentes temperaturas. En la Figura (a) las isotermas de S-50, S-65 y S-90 han sido desplazadas verticalmente 300, 600 y 900 cm ³ ·g ⁻¹ , respectivamente.	28
Figura 1.7	Espectros de difracción de rayos X de las muestras de sílice HMS sintetizadas a 50°C y sometidas a post-tratamiento hidrotermal. a) S-50-100 y b) S-50-120. Para facilitar la comparación, las intensidades de los picos han sido normalizadas.	31
Figura 1.8	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de sílice HMS sometidas a tratamiento hidrotermal a diferentes temperaturas. En la Figura (a) las isotermas de S-50-100, S-50-120 y S-50-140 han sido desplazadas verticalmente 300, 700 y 1100 cm ³ ·g ⁻¹ , respectivamente	32
Figura 1.9	Distribuciones de tamaño de poro de S-90 y S-50-90	33
Figura 1.10	Imágenes de SEM de muestras de carbono nanomoldeado. a) C-25 y b) C-50-140	34
Figura 1.11	Imágenes de TEM de muestras de carbono nanomoldeado. a) C-90 y b) C-50-140	34
Figura 1.12	Espectros de difracción de rayos X de muestras de carbono nanomoldeado. a) C-50, b) C-65, c) C-90, d) C-50-90, e) C-50-100 y f) C-50-120. Para facilitar la comparación, las intensidades de los picos han sido normalizadas.	35
Figura 1.13	Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ (a) y distribuciones	37

de tamaño de poro (b) de muestras de carbono obtenidas a partir de sílices HMS sintetizadas a diferentes temperaturas. En la Figura (a) las isothermas de C-50, C-65 y C-90 han sido desplazadas verticalmente 200, 400 y 700 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

- | | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1.14 | Isotermas de adsorción – desorción de N_2 (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de carbono obtenidas a partir de las sílices HMS sometidas a tratamiento hidrotérmico a diferentes temperaturas. En la Figura (a) las isothermas de C-50-100, C-50-120 y C-50-140 han sido desplazadas verticalmente 250, 600 y 500 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente | 39 |
| Figura 1.15 | Imagen de SEM de la muestra de carbono obtenida mediante impregnación con una mezcla de AF/TMB = 3/7 | 41 |
| Figura 1.16 | Isotermas de adsorción – desorción de N_2 (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de carbono obtenidas por impregnación total y parcial de sílices HMS sintetizadas a 50°C. En la Figura (a) las isothermas de C-50-7/3, C-50-5/5 y C-50-3/7 fueron desplazadas verticalmente 100, 300 y 550 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. En la Figura (b) las distribuciones de tamaño de poro de C-50-7/3, C-50-5/5 y C-50-3/7 han sido desplazadas verticalmente 5, 8 y 11 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. | 43 |
| Figura 1.17 | Origen de los mesoporos estructurales Tipo I y II. | 44 |
| Figura 1.18 | Espectros de rayos X de muestras carbono obtenidas por impregnación total y parcial de sílices HMS sintetizadas a 50°C. a) C-50, b) C-50-7/3, c) C-50-5/5 y d) C-50-3/7. Para facilitar la comparación, las intensidades de los picos han sido normalizadas. | 44 |

Capítulo 2	Estudio del comportamiento como electrodos de condensadores electroquímicos de materiales de carbono mesoporos obtenidos mediante la técnica de nanomoldeo	
Figura 2.1	Diagrama de Ragone para diferentes tipos de equipos de almacenamiento de energía (Kötz y Carlen, 2000)	52
Figura 2.2	Representación esquemática de un condensador electroquímico	53
Figura 2.3	Configuraciones de celdas y módulos en un condensador electroquímico	53
Figura 2.4	Representación esquemática del dispositivo experimental utilizado para estudiar el comportamiento como electrodos de EDLCs de los diferentes carbonos	66
Figura 2.5	Voltamograma (a) y ciclos galvanostáticos de carga/descarga (b)	67
Figura 2.6	Gráficas de comparación de la isoterma de adsorción de N ₂ de algunos de los materiales de carbono con la isoterma de Vulcan 3G: a) C-25-HT, b) C-50-120-HT, c) C-50-3/7- HT y d) Super DLC-50	71
Figura 2.7	Voltamogramas en H ₂ SO ₄ 2 M de C-50-HT a diferentes velocidades de barrido (a) y diferentes carbonos mesoporosos a 50 mV·s ⁻¹ (b).	75
Figura 2.8	Voltamogramas en KOH 6 M de C-50-90-HT a diferentes velocidades de barrido (a) y diferentes carbonos mesoporosos a 50 mV·s ⁻¹ (b)	75
Figura 2.9	Voltamogramas en electrolito acuoso de diferentes carbonos	76

	activos a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) H_2SO_4 2 M y b) KOH 6 M	
Figura 2.10	Variación de la capacidad específica normalizada con la velocidad de barrido en electrolito acuoso, para diferentes carbonos mesoporosos y carbonos activos comerciales. a) H_2SO_4 2 M y b) KOH 6 M.	78
Figura 2.11	Variación de la la capacidad específica a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, C_0 , con la superficie específica de los carbonos. a) Electrolito H_2SO_4 2 M y b) electrolito KOH 6 M	79
Figura 2.12	Variación de la la capacidad específica con la superficie específica total de los carbonos mesoporosos y de los carbonos activos comerciales. a) Electrolito H_2SO_4 2 M y b) electrolito KOH 6 M.	82
Figura 2.13	Correlación empírica entre la capacidad específica a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, C_0 , y la entalpía de inmersión en benceno a 20°C , $-\Delta_i H[\text{C}_6\text{H}_6]$.	84
Figura 2.14	Ciclos de carga-descarga galvanostática de C-50-HT a diferentes densidades de corriente (a), y Super DLC-50 y M-30 a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b). Electrolito: H_2SO_4 2 M	85
Figura 2.15	Variación de la capacidad específica normalizada con la densidad de corriente en electrolito acuoso, para diferentes carbonos mesoporosos y carbonos activos comerciales. a) H_2SO_4 2 M y b) KOH 6 M	87
Figura 2.16	Diagrama de Ragone de carbonos mesoporosos y carbonos activos comerciales en electrolito acuoso. a) H_2SO_4 2 M y b) KOH 6 M	88
Figura 2.17	Voltamogramas en electrolito orgánico de C-65-HT a diferentes velocidades de barrido (a) y diferentes carbonos mesoporosos a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b)	89
Figura 2.18	Voltamogramas en electrolito orgánico de diferentes carbonos	90

	activos a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	
Figura 2.19	Variación de la capacidad específica normalizada con la velocidad de barrido en electrolito TEABF_4 1M en acetonitrilo, para diferentes carbonos mesoporosos y carbonos activos comerciales	91
Figura 2.20	Variación de la capacidad específica a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, C_0 , con la superficie específica de a) los carbonos mesoporosos, b) los carbonos mesoporosos (\blacktriangle), carbonos activos (\circ) y materiales de carbono mesoporoso recogidos en la bibliografía (\square) (Jurewicz y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2005). Electrolito: TEABF_4 1M en acetonitrilo	93
Figura 2.21	Ciclos de carga-descarga galvanostática en electrolito orgánico de C-90-HT a diferentes densidades de corriente (a) y Super DLC-50 y M-30 a $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)	95
Figura 2.22	Variación de la capacidad específica normalizada con la densidad de corriente en electrolito TEABF_4 1M en acetonitrilo, para diferentes carbonos mesoporosos y carbonos activos comerciales	96
Figura 2.23	Diagrama de Ragone de carbonos mesoporosos y de carbonos activos comerciales en electrolito acuoso H_2SO_4 2 M (símbolos blancos) y en electrolito orgánico TEABF_4 1M en acetonitrilo (símbolos negros).	97
Capítulo 3	Grafitización catalítica de carbonos mesoporosos obtenidos mediante la técnica de nanomoldeo	
Figura 3.1	Representación esquemática del procedimiento experimental	113
Figura 3.2	Representación esquemática del dispositivo experimental empleado para la medida de la conductividad eléctrica de los carbonos grafiticos	117

Figura 3.3	Imagen de TEM del xerogel de sílice	118
Figura 3.4	Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ (a) y distribución de tamaños de poro (b) del xerogel de sílice empleado como nanomolde	118
Figura 3.5	Análisis termogravimétrico del composite xerogel de sílice/resina fenólica	121
Figura 3.6	Espectros IR del composite xerogel de sílice/resina fenólica y de las muestras carbonizadas a diferentes temperaturas	121
Figura 3.7	Isotermas de adsorción – desorción (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de las muestras de carbono obtenidas a partir de alcohol furfurílico y resina fenólica mediante carbonización a diferentes temperaturas. En la Figura (a) la isoterma de CA-800 ha sido desplazada verticalmente 100 cm ³ ·g ⁻¹	122
Figura 3.8	Espectros Raman de primer y segundo orden de la muestra de carbono obtenida a partir de resina fenólica en ausencia de dopantes, siendo la temperatura de carbonización de 800°C (CR-800)	123
Figura 3.9	Espectros de rayos X de las muestras CA-3M-500/900 (a) y CR-3M-500/900 (b). La línea (*) de la Figura (a) corresponde a la muestra obtenida por el método arriba descrito	125
Figura 3.10	Imágenes de TEM de CR-3Ni-500/900 sin eliminar el Ni (a) y una vez eliminado el Ni (b). La flecha de la Figura (a) muestra la trayectoria seguida por la partícula metálica	126
Figura 3.11	Imágenes de TEM de CR-3Fe-500/900 sin eliminar el Fe (a) y una vez eliminado el Fe (b).	127
Figura 3.12	Imágenes de TEM de CR-3Ni-800/900 sin eliminar el Ni (a) y	127

	una vez eliminado el Ni (b)	
Figura 3.13	Imágenes de TEM de CR-3Mn-500/900 (a) y CS-3Mn-500/900 (b)	128
Figura 3.14	Imágenes de TEM de CA-3Mn-500/900 (a), CA-3Fe-500/900 (b), CA-3Ni-500/900 (c) y CA-3Co-500/900 (d)	128
Figura 3.15	Espectros de difracción de rayos X de las muestras de carbono (antes de eliminar el catalizador) obtenidas a partir de resina fenólica con Ni y Fe como catalizadores	129
Figura 3.16	Espectros Raman de primer y segundo orden de las muestras CA-3M-500/900	134
Figura 3.17	Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de las muestras CA-3M-500/900. En la Figura (a) las isotermas de CA-3Mn-500/900, CA-3Co-500/900 y CA-3Ni-500/900 han sido desplazadas verticalmente 50, 260 y 490 cm ³ ·g ⁻¹ , respectivamente	135
Figura 3.18	Espectros Raman de primer y segundo orden de las muestras CR-3M-500/900	137
Figura 3.19	Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de las muestras CR-3M-500/900. En la Figura (a) las isotermas de CR-3Mn-500/900 y CR-3Ni-500/900 han sido desplazadas verticalmente 100 y 170 cm ³ ·g ⁻¹ , respectivamente	138
Figura 3.20	Espectros de rayos X de las muestras CR-nNi-500/900 (a) y CR-nFe-500/900 (b)	139
Figura 3.21	Reflexión (002) del difractograma de rayos X de CR-3Ni-Tp/900 (a) y CR-3Fe-Tp/900 (b)	140
Figura 3.22	Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ de CR-3Ni-Tp/900 (a) y CR-3Fe-Tp/900 (b). En la Figura (a) las isotermas de CR-3Ni-800/900, CR-3Ni-600/900, CR-3Ni-450/900 y CR-3Ni-500/900 han sido desplazadas	142

verticalmente 20, 50, 90 y 160 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. En la Figura (b) las isothermas de CR-3Fe-450/900 y CR-3Fe-600/900 han sido desplazadas verticalmente 70 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, y las de CR-3Fe-800/900 y CR-3Fe-500/900 han sido desplazadas 80 y 160 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente

Figura 3.23	Reflexión (002) del difractograma de rayos X de muestras carbonizadas a diferentes temperaturas	145
Figura 3.24	Variación de la conductividad eléctrica con la presión aplicada para diferentes muestras de carbono grafitizado catalíticamente	146
Figura 3.25	Variación de la conductividad eléctrica (medida a 7.1 MPa) con la temperatura de precarbonización para las muestras de carbono grafitico, obtenidas a partir de resina fenólica y Ni y Fe como catalizadores	147
Capítulo 4	Preparación de nanoestructuras de carbono grafitico mediante grafitización catalítica de sacáridos tratados hidrotermalmente	
Figura 4.1	Procedimiento general de síntesis de las NCGs	164
Figura 4.2	Espectro IR de las muestras de glucosa tratadas hidrotermalmente a diferentes temperaturas. a) glucosa, b) 170°C, c) 190°C y d) 210°C	166
Figura 4.3	Imágenes de SEM de las muestras de <i>pseudocarbono</i> obtenidas a diferentes temperaturas. a) 170°C, b) 180°C, c) 210°C y d) 230°C	168
Figura 4.4	Histogramas de distribución de tamaños de partícula de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas. a) 170°C, b) 180°C, c) 190°C, d) 210°C y e) 230°C	169

Figura 4.5	Representación esquemática del modelo de crecimiento de las esferas de <i>pseudocarbono</i> . En la última etapa, se representan el núcleo carbonizado y la superficie hidrofílica originada por la deshidratación mediante anillos aromáticos y polisacáridos, respectivamente (Sun y Li, 2004)	169
Figura 4.6	Imágenes de SEM e histogramas de distribución de tamaños de partícula de las muestras de <i>pseudocarbono</i> obtenidas mediante tratamiento hidrotermal de glucosa (0.5 M, 14 - 15 h) a diferentes temperaturas. a) 170°C y b) 180°C	171
Figura 4.7	Imagen de SEM (a) e histograma de distribución de tamaños de partícula (b) de la muestra de <i>pseudocarbono</i> obtenida a partir del tratamiento hidrotermal de una disolución 1 M de glucosa a 190°C durante 4.5 h (GH-1-190/4.5).	172
Figura 4.8	Imágenes de SEM e histogramas de distribución de tamaños de partícula de muestras de <i>pseudocarbono</i> obtenidas en condiciones óptimas. a) C = 1 M, T = 230°C, t = 1 h (GH-1-230/1), b) C = 1 M, T = 240°C, t = 1 h (GH-1-240/1) y c) C = 1 M, T = 240°C, t = 0.5 h (GH-1-240/0.5).	173
Figura 4.9	Imágenes de SEM e histogramas de distribuciones de tamaños de partícula de muestras de <i>pseudocarbono</i> obtenidas mediante tratamiento hidrotermal de almidón durante 4.5 h. a) C = 0.25 M, T = 180°C (AH-0.25-180/4.5) y b) C = 0.1 M, T = 200° C (AH-0.1-200/4.5).	174
Figura 4.10	Espectros IR del almidón y de la muestra de <i>pseudocarbono</i> obtenida mediante tratamiento hidrotermal de una disolución 0.5 M de almidón a 180°C durante 4.5 h (AH-0.5-180/4.5)	177
Figura 4.11	Imagen de SEM (a) e histograma de distribución de tamaños de partícula (b) de la muestra de sacarosa tratada hidrotermalmente (SH-0.5-190/4.5)	178

Figura 4.12	Espectros IR de la sacarosa y de la muestra de <i>pseudocarbono</i> obtenida mediante tratamiento hidrotermal de una disolución 0.5 M de sacarosa a 190°C durante 4.5 h (SH-0.5-190/4.5).	179
Figura 4.13	Espectros de difracción de rayos X de un <i>pseudocarbono</i> impregnado con nitrato de Ni y carbonizado a diferentes temperaturas finales. a) T = 300°C, b) T = 370°C, c) T = 400°C, d) T = 500°C y e) T = 700°C.	180
Figura 4.14	Imágenes de TEM e histogramas de distribución de tamaños de partícula de Ni de la muestra de <i>pseudocarbono</i> impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 400°C (a) ó 500°C (b).	182
Figura 4.15	Imagen de TEM e histograma de distribución de tamaños de partícula de Ni de la muestra de carbono ($T_{\text{carbonización}} = 800^{\circ}\text{C}$) impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 400°C	182
Figura 4.16	a) Espectros de difracción de rayos X de un <i>pseudocarbono</i> impregnado con nitrato de Ni y carbonizado a diferentes temperaturas finales. La Figura (b) corresponde a la ampliación de la reflexión (002) de los espectros de la Figura (a)	183
Figura 4.17	Imagen de TEM (a) e histograma de distribución de tamaños de partícula de Ni (b) de la muestra de <i>pseudocarbono</i> impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 800°C.	184
Figura 4.18	Espectros de IR de una muestra de <i>pseudocarbono</i> impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 500°C ó 730°C	185
Figura 4.19	Imagen de TEM de una muestra de <i>pseudocarbono</i> de glucosa (C = 1 M, T = 210°C y t = 4 h) impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 900°C (v.g. CGGH-1-210/4). La flecha blanca indica la trayectoria seguida por la partícula de Ni. Se puede apreciar la nanocinta de carbono grafitico formada en	187

este desplazamiento.

- | | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 4.20 | Imágenes de TEM de una muestra de <i>pseudocarbono</i> de almidón ($C = 0.25\text{ M}$, $T = 180^{\circ}\text{C}$ y $t = 4.5\text{ h}$) impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 900°C (v.g. CGAH-0.25-180/4.5). Las flechas blancas de las imágenes de TEM muestran la trayectoria seguida por las partículas de Ni, lo que se ilustra esquemáticamente en las imágenes de la derecha. Se aprecia la formación de nanocintas (a) y nanoespirales (b) de carbono grafitico | 188 |
| Figura 4.21 | Imágenes de TEM de <i>pseudocarbonos</i> grafitizados catalíticamente a 900°C con Ni. a) y b) <i>pseudocarbono</i> de almidón ($C = 0.1\text{ M}$, $T = 200^{\circ}\text{C}$, $t = 4.5\text{ h}$) (CGAH-0.1-200/4.5), c) <i>pseudocarbono</i> de almidón ($C = 0.25\text{ M}$, $T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 4.5\text{ h}$) (CGAH-0.25-180/4.5), y d) <i>pseudocarbono</i> de glucosa ($C = 1\text{ M}$, $T = 240^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$) (CGGH-1-240/1). En estas imágenes se aprecia como las nanoestructuras de carbono grafitico se encuentran embebidas dentro de una matriz de carbono amorfo | 189 |
| Figura 4.22 | Imágenes de SEM de una muestra de <i>pseudocarbono</i> carbonizada a 800°C (a) y de muestras de <i>pseudocarbonos</i> grafitizados catalíticamente a 900°C con Ni (b, c y d). a) glucosa, $C = 1\text{ M}$, $T = 230^{\circ}\text{C}$ y $t = 1\text{ h}$ (CGH-1-230/1), b) almidón, $C = 0.25\text{ M}$, $T = 180^{\circ}\text{C}$ y $t = 4.5\text{ h}$ (CGAH-0.25-180/4.5), c) glucosa, $C = 1\text{ M}$, $T = 240^{\circ}\text{C}$ y $t = 1\text{ h}$ (CGGH-1-240/1), d) ampliación del interior de una esfera rota de la muestra de la Figura (c), e) sacarosa, $C = 0.5\text{ M}$, $T = 190^{\circ}\text{C}$ y $t = 4.5\text{ h}$ (CGSH-0.5-190/4.5) y f) ampliación del interior de una esfera rota de la muestra de la Figura (e) | 191 |
| Figura 4.23 | Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir del <i>pseudocarbono</i> procedente del tratamiento hidrotermalmente de glucosa ($C = 1\text{ M}$, $T = 240^{\circ}\text{C}$ y $t = 1\text{ h}$) (CGGH-1-240/0.5-ox). a) SEM, b) y c) TEM, d) y e) | 196 |

HRTEM y f) SAED

Figura 4.24	Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir del <i>pseudocarbono</i> procedente del tratamiento hidrotermal de almidón ($C = 0.25 \text{ M}$, $T = 180 \text{ ó } 200^\circ\text{C}$, $t = 4.5 \text{ h}$). a) SEM de CGAH-0.25-180/4.5-ox, b) SEM de CGAH-0.25-200/4.5-ox, c) y d) TEM de CGAH-0.25-180/4.5-ox, e) HRTEM de CGAH-0.25-180/4.5-ox y f) SAED de CGAH-0.25-180/4.5-ox	197
Figura 4.25	Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir del <i>pseudocarbono</i> procedente del tratamiento hidrotermal de sacarosa ($C = 0.5 \text{ M}$, $T = 190^\circ\text{C}$ y $t = 4.5 \text{ h}$) (SH-0.5-190/4.5). a) SEM, b) y c) TEM, d) y e) HRTEM y f) SAED	198
Figura 4.26	Espectros de difracción de rayos X de carbonos grafitizados catalíticamente, antes y después del tratamiento oxidativo. a) glucosa tratada hidrotermalmente ($C = 1 \text{ M}$, $T = 240^\circ\text{C}$ y $t = 0.5 \text{ h}$), y b) almidón tratado hidrotermalmente ($C = 0.25 \text{ M}$, $T = 200^\circ\text{C}$ y $t = 4.5 \text{ h}$), y c) sacarosa tratada hidrotermalmente ($C = 0.25 \text{ M}$, $T = 190^\circ\text{C}$ y $t = 4.5 \text{ h}$).	199
Figura 4.27	Espectros Raman característicos de las NCGs obtenidas a partir de sacáridos tratados hidrotermalmente. a) sacarosa tratada hidrotermalmente ($C = 0.5 \text{ M}$, $T = 190^\circ\text{C}$ y $t = 4.5 \text{ h}$), b) glucosa tratada hidrotermalmente ($C = 1 \text{ M}$, $T = 240^\circ\text{C}$ y $t = 0.5 \text{ ó } 1 \text{ h}$), y c) almidón tratado hidrotermalmente ($C = 0.25 \text{ M}$, $T = 180 \text{ ó } 200^\circ\text{C}$, $t = 4.5 \text{ h}$).	201
Figura 4.28	Representación esquemática de una NCG (nanocinta) (Delhaes y col., 2006).	204
Figura 4.29	Isotermas de adsorción – desorción de N_2 (a, b y c) y distribuciones de tamaño de poro (d) de muestras grafitizadas catalíticamente, antes y después del tratamiento oxidativo. En las Figuras (a) y (b) las isotermas de CGGH-1-240/0.5-ox y	205

CGSH-0.5-190/4.5-ox han sido desplazadas verticalmente $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, mientras que en la Figura (c) la isoterma de CGAH-0.25-200/4.5-ox ha sido desplazada verticalmente $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

- Figura 4.30 Representación α_s de la rama de adsorción de las isothermas de N_2 de una muestra grafitizada catalíticamente (almidón, $C = 0.25 \text{ M}$, $T = 200^\circ\text{C}$ y $t = 4.5\text{h}$), antes (a) y después (b) del tratamiento oxidativo. Figura (a): V_{microp} = volumen de microporos, V_s = volumen de poros estructurales y V_i = volumen de espacios interparticulares. Figura (b): S_{ext} = superficie externa, b = pendiente del tramo lineal inicial, $S_{\text{BET,ref}}$ = superficie específica BET del material de referencia, $\alpha_{s \ 0.4,\text{ref}}$ = valor α_s del material de referencia a una $p/p_0 = 0.4$ 207

Capítulo 5 Preparación de nanoestructuras de carbono grafitico mediante grafitización catalítica por vía directa de sacáridos, serrín y gluconatos de hierro (II) y cobalto (II)

- Figura 5.1 Procedimiento general de síntesis de las NCGs 225
- Figura 5.2 Espectros de difracción de rayos X de gluconato de Co (II) (a) y gluconato de Fe (II) (b) carbonizados a 300 y 600°C 226
- Figura 5.3 Imagen de TEM de gluconato de Co (II) carbonizado a 730°C 227
- Figura 5.4 Imágenes de TEM de muestras de carbono grafitico antes de eliminar el metal. a) CSER-6Fe-1000 y b) CS-1Ni-900. Las flechas muestran la trayectoria seguida por las partículas metálicas. 228
- Figura 5.5 Imágenes de TEM de muestras de carbono grafitico después de eliminar el metal. a) CSER-4Ni-900 y b) CS-1Ni-900 228
- Figura 5.6 Espectros de difracción de rayos X de muestras de carbono grafitizadas catalíticamente antes de eliminar el metal. 229

	a) CA-1Ni-900, b) CSER-4Fe-900, c) GFe-1000 y d) GCo-1000	
Figura 5.7	Espectros XPS de los niveles C 1s (a) y O 1s (b) de GCo-1000-ox.	231
Figura 5.8	Espectros XPS generales de GCo-1000-ox antes (a) y después (b) de un tratamiento térmico en atmósfera de N ₂ a 900°C durante 3 h	232
Figura 5.9	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a) y espectros de difracción de rayos X (b) de GCo-1000-ox antes y después de un tratamiento térmico en atmósfera de N ₂ a 900°C durante 3 h. En la Figura (a) la isoterma de la muestra antes TT ha sido desplazada verticalmente 50 cm ³ ·g ⁻¹ .	232
Figura 5.10	Reflexión (002) del espectro de difracción de rayos X de CA-2Fe-1000 (a) y CA-2Ni-1000 (b)	234
Figura 5.11	Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir de sacarosa. a) SEM de CS-1Ni-900-ox, b) TEM de CS-1Ni-900-ox, c) HRTEM de CS-1Ni-900-ox y d) SAED de CS-1Ni-900-ox	236
Figura 5.12	Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir de almidón. a) SEM de CA-1Ni-900-ox, b) SEM de CA-2Fe-1000-ox, c) TEM de CA-1Ni-900-ox, d) TEM de CA-2Fe-1000-ox, e) HRTEM de CA-1Ni-900-ox y f) SAED de CA-2Fe-1000-ox.	237
Figura 5.13	Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir de glucosa. a) SEM de CG-1Fe-900-ox y b) TEM de CG-1Fe-900-ox, c) TEM de CG-1Ni-900-ox, d) HRTEM de CG-1Ni-900-ox, e) HRTEM de CG-1Fe-900-ox y f) SAED de CG-1Ni-900-ox	238
Figura 5.14	Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir de serrín. a) SEM de CSER-6Ni-1000-ox, b) TEM de CSER-6Ni-1000-ox, c) HRTEM de CSER-4Ni-900-ox,	239

	d) HRTEM de CSER-6Fe-1000-ox, e) SAED de CSER-4Ni-900-ox y f) SAED de CSER-6Fe-1000-ox	
Figura 5.15	Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir gluconato de Fe (II). a) SEM de GFe-900-ox, b) TEM de GFe-900-ox, c) SEM de GFe-1000-ox, d) HRTEM de GFe-1000-ox, e) SAED de GFe-900-ox y f) SAED de GFe-1000-ox	240
Figura 5.16	Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir gluconato de Co (II). a) SEM, b) TEM, c) HRTEM y d) SAED de GCo-1000-ox	241
Figura 5.17	Espectros de difracción de rayos X de carbonos grafitizados catalíticamente antes y después del tratamiento oxidativo. a) CSER-6Fe-1000 y CSER-6Fe-1000-ox, y b) CA-2Fe-1000 y CA-2Fe-1000-ox	242
Figura 5.18	Reflexión (002) del espectro de difracción de rayos X de CSH-0.5-190/4.5 (a) y CS-1Ni-900 (b)	243
Figura 5.19	Espectros de difracción de rayos X de las GCNs. a) CSER-6Fe-1000-ox, b) CS-1Ni-900-ox, c) CG-1Ni-900-ox y CG-1Fe-900-ox, d) CA-2Fe-1000-ox y CA-2Ni-1000-ox, e) GCo-900-ox y GCo-1000-ox, y f) GFe-900-ox y GFe-1000-ox	244
Figura 5.20	Espectros Raman característicos: a) CA-2Ni-1000-ox y CA-2Fe-1000-ox, b) CG-1Ni-900-ox y CG-2Fe-1000-ox, c) CSER-6Ni-1000-ox y CSER-6Fe-1000-ox, y d) GCo-900-ox y GCo-1000-ox	248
Figura 5.21	Relación entre los parámetros Raman I_D/I_T e I_D/I_G de las NCGs	251
Figura 5.22	Relación entre el tamaño de cristal en la dirección del eje c , L_c , y el parámetro Raman $\Delta\nu_G$	251

Figura 5.23	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ . a) CSER-6Fe-1000 y CSER-6Fe-1000-ox, b) GFe-900 y GFe-900-ox, c) CG-1Ni-900-ox y CG-1Fe-900-ox y d) CA-2Ni-1000-ox y CG-2Fe-1000-ox. En las Figura (c) y (d) las isotermas de CG-1Fe-900-ox y CA-2Fe-1000-ox, respectivamente, han sido desplazadas verticalmente 40 cm ³ ·g ⁻¹	253
Figura 5.24	Representación α_s de la rama de adsorción de las isotermas de N ₂ de las NCGs. a) CSER-6Fe-1000-ox, b) CSER-6Ni-1000-ox, c) CA-1Ni-900-ox, d) CS-1Ni-900-ox, e) GCo-1000-ox y d) GFe-1000-ox	254
Capítulo 6	Preparación de nanoestructuras de carbono grafitico mediante grafitización catalítica por vía directa de sacáridos, serrín y gluconatos de hierro (II) y cobalto (II)	
Figura 6.1	Principio de funcionamiento de una pila de combustible alimentada con hidrógeno y oxígeno, y equipo de pila de combustible	264
Figura 6.2	Representación esquemática de la interfase electrodo/electrolito/reactivos. a) celda de una pila de combustible, b) electrodo, c) catalizador Pt/C y d) imagen de TEM de un catalizador Pt/NCG.	271
Figura 6.3	Determinación de la carga transferida en el proceso de adsorción/desorción de H ₂	277
Figura 6.4	Imágenes de TEM de Pt/CA-2Fe-1000-ox (a), Pt/CG-1Ni-900-ox (b), Pt/CS-1Ni-900-ox (c) y Pt/CSER-4Ni-900-ox (d)	280
Figura 6.5	Imágenes de TEM de Pt/CSER-6Fe-1000-ox (a), Pt/CSH-ox, (b) Pt/CGH-ox (c), Pt/CAH-ox (d) y Pt/Vulcan (e)	282

Figura 6.6	Histogramas de las distribuciones de tamaños de las nanopartículas de Pt en los catalizadores Pt/CA-2Fe-1000-oxt (a), Pt/CG-1Ni-900-oxt (b), Pt/CS-1Ni-900 (c), Pt/CSER-4Ni-900-oxt (d), Pt/CSER-6Fe-1000-oxt (e), Pt/CSH-oxt (f), Pt/CGH-oxt (g), Pt/CAH-oxt (h) y Pt/Vulcan (f)	283
Figura 6.7	Imágenes de TEM de Pt/GCo-1000-ox (a), Pt/ GCo-1000-oxt (b), Pt/GFe-1000-ox (c) y Pt/ GFe-1000-oxt (d)	284
Figura 6.8	Histogramas de las distribuciones de tamaños de las nanopartículas de Pt en Pt/GCo-1000-oxt y Pt/ GCo-1000-ox (a), y Pt/GFe-1000-oxt y Pt/ GFe-1000-ox (b).	285
Figura 6.9	Espectros de difracción de rayos X de Pt/CSH-oxt (a), Pt/CSER-6Fe-1000-oxt (b), Pt/GFe-900-oxt (c) y Pt/Vulcan (d)	286
Figura 6.10	Espectros XPS de Pt/CSER-6Ni-1000-oxt y Pt/CA-6Fe-1000-oxt (a), Pt/CSH-oxt, Pt/CGH-oxt y Pt/CAH-oxt (b), Pt/GCo-1000-oxt y Pt/GCo-1000-ox (c), y Pt/Vulcan (d).	288
Figura 6.11	Análisis termogravimétrico de los catalizadores de Pt soportados sobre carbono grafitico y Vulcan XC-72R (Atmósfera: aire; velocidad de calentamiento: $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	289
Figura 6.12	Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de Pt/CSER-6Fe-1000-oxt (a), Pt/GGH-oxt (b), Pt/CG-1Fe-900-oxt (c), y Pt/GFe-1000-ox y Pt/GFe-1000-oxt (d). En la Figura (b) se muestra una ampliación de la región de adsorción/desorción de hidrógeno y aniones	291
Figura 6.13	Voltamogramas en solución 0.1 M de CH_3OH en H_2SO_4 0.5 M de Pt/CSER-4Ni-900-oxt y Pt/CSER-4Fe-900-oxt (a), Pt/CSH-oxt y Pt/GCH-oxt (b), Pt/GCo-1000-ox y Pt/GCo-1000-oxt (c), y Pt/Vulcan (d). Las ampliaciones de las Figuras (c) y (d) corresponden al pico de electrooxidación	297

de metanol durante el barrido anódico

Figura 6.14	Variación de la actividad electrocatalítica en la oxidación de metanol con el área superficial electroactiva de los catalizadores de Pt soportados sobre materiales de carbono	299
Figura 6.15	Programa de salto de potencial empleado en los experimentos cronoamperométricos. $E_i = 0.2$ V en todos los experimentos y $E_f = 0.6, 0.7, 0.8$ y 0.85 V	301
Figura 6.16	Curvas $i-t$ (programa: $0.2 \rightarrow 0.8$ V) de catalizadores de Pt soportados sobre NCGs obtenidas a partir de sacáridos tratados hidrotermalmente (a) y catalizadores de Pt soportados sobre NCGs obtenidas a partir de gluconato de Co (II) (b).	301
Figura 6.17	Curvas $i(5\text{ s})-E_f$ de catalizadores de Pt soportados sobre NCGs obtenidas a partir de sacáridos tratados hidrotermalmente (a) y catalizadores de Pt soportados sobre NCGs obtenidas a partir de sacáridos por vía directa (b)	303

LISTA DE TABLAS

página

Capítulo 1	Preparación de materiales de carbono mesoporoso con elevada porosidad textural y tamaño de poro controlable	
Tabla 1.1	Propiedades texturales de las muestras de sílice HMS sintetizadas a diferentes temperaturas	28
Tabla 1.2	Propiedades texturales de las muestras de sílice HMS sometidas a post-tratamiento hidrotermal a diferentes temperaturas	31
Tabla 1.3	Propiedades texturales de muestras de sílice HMS sintetizadas a 90°C	33
Tabla 1.4	Propiedades texturales de las muestras de carbono obtenidas por template a partir de las sílices HMS sintetizadas a diferentes temperaturas	36
Tabla 1.5	Propiedades texturales de las muestras de carbono obtenidas a partir de las sílices HMS sometidas a tratamiento hidrotermal a diferentes temperaturas	40
Tabla 1.6	Propiedades texturales de las muestras de carbono obtenidas por impregnación parcial de las sílices HMS sintetizadas a 50 °C	43
Capítulo 2	Estudio del comportamiento como electrodos de condensadores electroquímicos de materiales de carbono mesoporos obtenidos mediante la técnica de nanomoldeo	
Tabla 2.1	Características texturales de los diferentes materiales de carbono	70
Tabla 2.2	Composición elemental de los materiales de carbono	73
Tabla 2.3	Análisis por desorción térmica programada de los materiales de carbono	74
Tabla 2.4	Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono	77

determinada mediante voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, empleando como electrolito una disolución acuosa de H_2SO_4 2 M

Tabla 2.5	Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, empleando como electrolito una disolución acuosa de KOH 6 M	77
Tabla 2.6	Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante ciclos galvanostáticos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente, empleando como electrolito una disolución acuosa de H_2SO_4 2 M	80
Tabla 2.7	Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante ciclos galvanostáticos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente, empleando como electrolito una disolución acuosa de KOH 6 M.	80
Tabla 2.8	Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, empleando como electrolito una disolución de TEABF_4 1M en acetonitrilo	91
Tabla 2.9	Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante ciclos galvanostáticos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente, empleando como electrolito una disolución de TEABF_4 1M en acetonitrilo	92

Capítulo 3 Grafitización catalítica de carbonos mesoporosos obtenidos mediante la técnica de nanomoldeo

Tabla 3.1	Características texturales de las muestras de carbono obtenidas en ausencia de dopantes	120
Tabla 3.2	Identificación de las bandas de absorción en infrarrojos de muestras de resina fenólica parcialmente carbonizadas	120

Tabla 3.3	Características estructurales de las muestras de carbono grafitico obtenidas empleando diferentes precursores de carbono y manganeso como catalizador, siendo $T_{\text{precarbonización}} = 500^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{carbonización}} = 900^{\circ}\text{C}$	130
Tabla 3.4	Características estructurales de las muestras de carbono grafitico CA-3M-500/900	132
Tabla 3.5	Características estructurales de las muestras de carbono grafitico CA-3M-500/900	136
Tabla 3.6	Características estructurales de las muestras de carbono grafitico CR-n(Ni/Fe)-500/900	139
Tabla 3.7	Características estructurales de las muestras de carbono grafitico CR-3(Ni/Fe)-Tp/900	143
Tabla 3.8	Características estructurales de las muestras de carbono grafitico CR-3Ni-500/Tc	145
Capítulo 4	Preparación de nanoestructuras de carbono grafitico mediante grafitización catalítica de sacáridos tratados hidrotermalmente	
Tabla 4.1	Estructura química de la glucosa, sacarosa y almidón	159
Tabla 4.2	Características estructurales de las esferas de <i>pseudocarbono</i> obtenidas mediante tratamiento hidrotermal de glucosa (0.5 M, 4.5 h) a diferentes temperaturas y rendimiento del proceso	168
Tabla 4.3	Características estructurales de las esferas de <i>pseudocarbono</i> obtenidas mediante tratamiento hidrotermal de glucosa (0.5 M) a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, y rendimiento del proceso	170
Tabla 4.4	Características estructurales y rendimientos de proceso de muestras de glucosa tratadas hidrotermalmente en condiciones óptimas	173
Tabla 4.5	Características estructurales y rendimientos de proceso de las muestras de almidón tratadas hidrotermalmente (tiempo de	175

reacción = 4.5 h)

Tabla 4.6	Características estructurales y rendimiento en carbono de una muestra carbonizada (CGH-1-230/1) y diversas muestras grafitizadas catalíticamente a 900°C con Ni	190
Tabla 4.7	Composición elemental (% en peso) de los materiales de carbono gráfico obtenidos a partir de azúcares tratados hidrotermalmente	193
Tabla 4.8	Rendimiento de los procesos de carbonización y oxidación de los diferentes precursores de carbono	193
Tabla 4.9	Propiedades estructurales de las NCGs deducidas por difracción de rayos X	200
Tabla 4.10	Parámetros Raman de las NCGs	203
Tabla 4.11	Propiedades texturales de los materiales de carbono	208
Capítulo 5	Preparación de nanoestructuras de carbono gráfico mediante grafitización catalítica por vía directa de sacáridos, serrín y gluconatos de hierro (II) y cobalto (II)	
Tabla 5.1	Estructura química del gluconato de hierro (II) y del gluconato de cobalto (II)	222
Tabla 5.2	Composición elemental (% en peso) de los materiales de carbono gráfico obtenidos a partir de gluconato de Fe (II)	231
Tabla 5.3	Rendimiento de los procesos de carbonización y oxidación de los diferentes precursores de carbono	234
Tabla 5.4	Propiedades estructurales de las NCGs deducidas por difracción de rayos X	245
Tabla 5.5	Parámetros Raman de las NCGs	250
Tabla 5.6	Propiedades texturales de los materiales de carbono	255

Capítulo 6	Preparación de nanoestructuras de carbono grafitico mediante grafitización catalítica por vía directa de sacáridos, serrín y gluconatos de hierro (II) y cobalto (II)	
Tabla 6.1	Características de los diferentes tipos de pilas de combustible.	268
Tabla 6.2	Propiedades físicas de los catalizadores de Pt soportados sobre diferentes soportes carbonosos	281
Tabla 6.3	Propiedades electroquímicas de los catalizadores de Pt soportados sobre diferentes soportes carbonosos	292
Tabla 6.4	Actividad catalítica en la electrooxidación de metanol de los catalizadores de Pt soportados sobre diferentes soportes carbonosos	298

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a los doctores D. Antonio Benito Fuertes y Dña. Teresa Álvarez Centeno, en la medida en que me han ayudado en la realización y elaboración de esta Tesis.

A la Dra. Dña. Emilia Morallón por la ayuda proporcionada en la corrección del Capítulo 6. Así mismo, a Joaquín Arias, Carlos Sanchís y Francisco Zaragoza por ayudarme y hacer más agradable mi estancia en Alicante.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca FPU para la realización de tesis doctoral.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por permitir la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, y especialmente a la Directora de este centro, Dña. Rosa M. Menéndez López.

De una manera especial a T. Valdés-Solís, por su ayuda en la elaboración de este manuscrito, sobre todo a la hora de superar algunos momentos de bloqueo gramatical. Gracias por aguantar mis constantes preguntas.

Al genio informático del grupo, Goyo Marbán, cuyas macros están detrás de numerosos resultados de esta tesis.

A mis compañeros del INCAR: Merce, Marian, Adolfo, Montse, Patricia, Conchi, Cova, David, Jorge y Elena. A mis compañeros de despacho, presentes y pasados, por los buenos momentos y las risas compartidas: Sonia, Nacho, Dolores, Irene, Raquel, Miguel, Iván e Isabel.

A mis padres, hermano y amigas por ayudarme y soportarme en los momentos de estrés.

Resumen

En la presente memoria se plantea la preparación y caracterización de materiales de carbono con diferentes características estructurales mediante el empleo de las técnicas de nanomoldeo y grafitización catalítica. Así mismo, se estudia el comportamiento de los materiales preparados como electrodos de condensadores electroquímicos o como soportes de electrocatalizadores.

En la primera parte del trabajo se estudió la preparación de materiales de carbono mesoporoso mediante la técnica de nanomoldeo. Para ello, se empleó como nanomolde una sílice mesoestructurada de tipo HMS. Las características estructurales de los materiales de sílice y, por consiguiente, de los materiales de carbono, han sido controladas mediante la modificación de la temperatura de síntesis de la sílice y mediante la realización de un tratamiento hidrotermal adicional. Los materiales de carbono así preparados se caracterizan por poseer una elevada porosidad textural (~ 50 % del volumen total de poros corresponde a la porosidad textural) y un tamaño de poro controlable ($\sim 2 - 11$ nm). A continuación, se estudió el comportamiento de estos materiales como electrodos en condensadores electroquímicos, mostrando la influencia que tienen, tanto su superficie total como su contenido en grupos oxigenados, sobre dicho comportamiento.

En una segunda parte del trabajo se sintetizaron materiales grafiticos de carbono mesoporoso mediante la combinación de las técnicas de nanomoldeo y grafitización catalítica. Como nanomolde se empleó un xerogel de sílice mesoporosa y como fuente de carbono diferentes precursores poliméricos no grafitizables (alcohol polifurfurílico, resina fenólica y sacarosa). En este caso, el control de las características estructurales de los materiales de carbono se realizó mediante la modificación del precursor de carbono, el catalizador y la cantidad de catalizador empleada, la temperatura de precarbonización y la temperatura final de carbonización. Estos materiales de carbono se caracterizan por poseer una porosidad accesible, elevada superficie específica (hasta ~ 1000 m²·g⁻¹), alto

volumen de poros ($0.3 - 1.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), y además una alta proporción de estructuras grafíticas.

La última parte del trabajo se centró en la preparación de nanoestructuras de carbono grafítico (cápsulas, cintas, espirales y estructuras tipo bambú) mediante la técnica de la grafitización catalítica. Como precursores de carbono se emplearon diferentes sacáridos (con y sin tratamiento hidrotermal), serrín y gluconatos de hierro (II) y Co (II). La modificación del precursor de carbono y del catalizador empleados, así como de la temperatura final de carbonización, permitió sintetizar materiales con diferente grado de ordenamiento estructural ($d_{002} = 0.336 - 0.344 \text{ nm}$, $L_c = 5.8 - 16 \text{ nm}$ y $L_a = 9 - 42 \text{ nm}$). Posteriormente, estos materiales de carbono fueron empleados como soportes de electrocatalizadores de Pt, evaluando la eficacia de los catalizadores preparados en la electrooxidación de metanol.

Abstract

This work deals with the preparation and characterization of carbon materials that display a variety of structural characteristics by means of the templating technique and catalytic graphitization. Their behaviour as electrodes in electrochemical capacitors or as electrocatalytic supports is also studied.

In the first part of the work mesoporous carbon materials were prepared by means of the templating technique. For this purpose, HMS mesostructured silica was used as template. The structural characteristics of the silica materials and, consequently, of the carbon materials were controlled by modifying the synthesis temperature of the silica and by carrying out hydrothermal post-treatment. Carbon materials prepared in this way are characterized by a high textural porosity (~ 50 % of total pore volume corresponds to the textural porosity) and a tunable pore size ($\sim 2 - 11$ nm). Their behaviour as electrodes in electrochemical capacitors was studied. The results showed the influence of both the total surface area and oxygen content on their performance in an electrochemical capacitor.

In the second part of the work graphitic mesoporous carbon materials were prepared by combining the templating and the catalytic graphitization techniques. A mesoporous silica xerogel was used as template and different non-graphitizing polymeric precursors were employed as carbon source (polyfurfuryl alcohol, phenolic resin and sucrose). In this case, the structural characteristics of the carbon materials were controlled by modifying the carbon precursor, the catalyst, the amount of catalyst used, the precarbonization temperature and the final carbonization temperature. The carbon materials obtained are characterized by an accessible porosity, a high surface area (up to $\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), a high pore volume ($0.3 - 1.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), and a high proportion of graphitic structures.

The final part of the work was focused on the preparation of graphitic carbon nanostructures (capsules, ribbons, coils and bamboo-like structures) by means of the catalytic graphitization technique. Different saccharides (with and without hydrothermal treatment), sawdust, iron (II) gluconate and cobalt (II) gluconate were used as carbon

precursors. It was found that modifying the carbon precursor, catalyst, and carbonization temperature, materials of a different structural order ($d_{002} = 0.336 - 0.344$ nm, $L_c = 5.8 - 16$ nm y $L_a = 9 - 42$ nm) can be synthesized. Subsequently, these carbon materials were used as Pt electrocatalyst supports, and their efficiency as catalysts in the methanol electrooxidation was assessed.

Introducción general

La demanda energética de la sociedad actual, unida a los problemas medioambientales que acarrea, hace necesario el desarrollo de nuevos sistemas de generación y acumulación de energía eléctrica que sean altamente eficientes y poco contaminantes. En este contexto, los condensadores electroquímicos, como sistemas del almacenamiento de energía, y las pilas de combustible, como sistemas de generación de energía, constituyen una alternativa muy atractiva, al combinar ambas especificaciones.

Los condensadores electroquímicos de doble capa (EDLC) son sistemas que almacenan la energía eléctrica a partir de la separación de cargas de distinto signo que tiene lugar en una interfase cuando se establece una diferencia de potencial (Bullard y col., 1989). En la Figura I se ilustra esquemáticamente este fenómeno. Básicamente, los condensadores electroquímicos funcionan como los condensadores convencionales, aunque proporcionan valores de capacidad muy superiores debido a la elevada área de contacto electrodo/electrolito y al hecho de que la distancia entre las cargas es especialmente pequeña (del orden de unos pocos Å). Estos sistemas permiten acumular altas densidades energéticas ($> 1 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), proporcionando simultáneamente elevadas potencias específicas ($> 100 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Kötz y Carlen, 2000). Estas características hacen que los condensadores electroquímicos ocupen un rango de aplicación intermedio entre las baterías y los condensadores convencionales. En la Figura II se muestra el llamado diagrama de Ragone, en el que aparecen recogidos los diferentes sistemas de almacenamiento de energía en función de la cantidad de energía que son capaces de almacenar y la potencia que son capaces de desarrollar. Así mismo, en la Figura II se incluyen las pilas de combustible, de las que se hablará más adelante. Como se puede apreciar, los EDLCs ocupan una posición que los hace especialmente útiles para suministrar una gran cantidad de energía ($\sim 1 - 10 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) en cortos intervalos de tiempo ($\sim 1 \text{ s}$). En este sentido, los sistemas EDLC resultan idóneos para cubrir los requerimientos energéticos de la sociedad actual, que demanda sistemas de almacenamiento de energía eléctrica capaces de suministrar elevadas potencias durante

cortos periodos de tiempo (adecuados para su uso en vehículos híbridos, sistemas de telecomunicaciones digitales, sistemas de alimentación ininterrumpida, etc.).

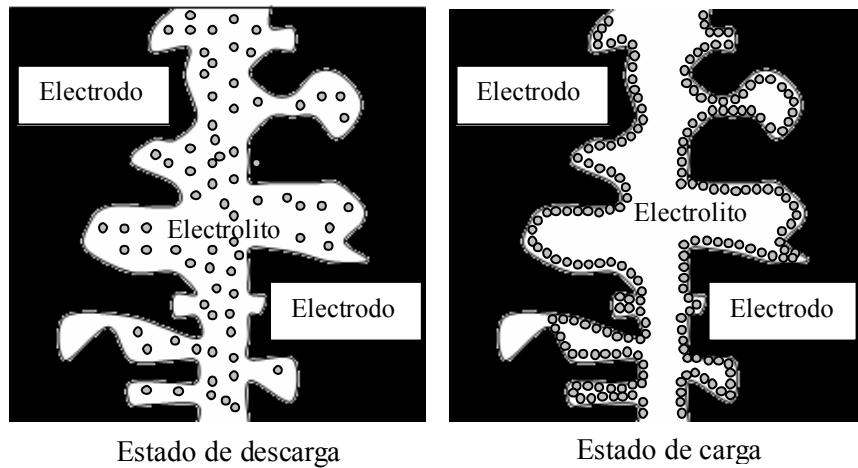


Figura I. Esquema del funcionamiento de un condensador electroquímico de doble capa (EDLC).

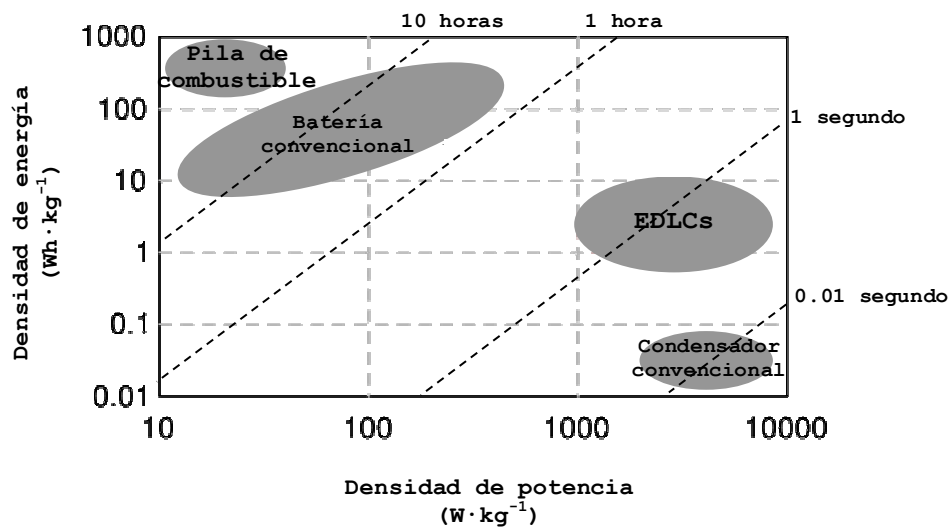


Figura II. Diagrama de Ragone para diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento y producción de energía. (Las líneas diagonales representan los tiempos característicos de operación de los diferentes dispositivos de almacenamiento o producción de energía).

Teniendo en cuenta el mecanismo de formación de la doble capa, cabe suponer que, cuanto mayor sea el área superficial del material del que están compuestos los electrodos, tanto mayor será la cantidad de energía que podrá ser almacenada. Por este motivo, los materiales de carbono activos, de elevada área superficial, son habitualmente empleados como electrodos en condensadores electroquímicos de doble capa. Sin embargo, además del área superficial, la estructura porosa de los materiales que constituyen los electrodos juega un papel relevante. Según diversos autores, los iones del electrolito, especialmente cuando estos son de gran tamaño como ocurre en el caso de los electrolitos orgánicos, pueden encontrar dificultades para difundir en el interior de los poros demasiado pequeños (< 1 nm), o en aquellos poros que presentan constricciones en su entrada (Qu y Shi, 1998; Frackowiak y Béguin, 2001; Emmenegger y col, 2003). De acuerdo con este hecho, no toda la superficie microporosa de un material es accesible al electrolito y, por tanto, no participará toda ella en la formación de la doble capa (Ver Figura I). Esto es especialmente relevante en aquellas aplicaciones que requieran de elevadas densidades de potencia, hacia las que están enfocados los EDLCs, ya que en este caso la velocidad a la que tienen lugar los procesos de carga y descarga juega un papel fundamental. Según esta hipótesis, los EDLC cuyos electrodos están constituidos por carbones activos convencionales, con una alta proporción de microporos < 1 nm, presentarán limitaciones, especialmente a la hora de suministrar elevadas densidades de energía en cortos periodos de tiempo.

En concordancia con lo anteriormente expuesto, una alternativa al empleo de los carbones activos convencionales sería el empleo, como material activo para la fabricación de los electrodos, de materiales de carbono que posean una elevada área superficial y cuya porosidad esté formada por poros con un tamaño superior a 2 nm (Yoon y col., 2000; Frackowiak y Béguin, 2001; Kierzek y col., 2004). Un material con esta estructura porosa permitirá una rápida difusión de los iones del electrolito durante los procesos de carga/descarga y, por ende, garantizaría el suministro de grandes cantidades de energía en cortos periodos de tiempo. En este sentido, en el presente trabajo se plantea el empleo de carbonos mesoporosos obtenidos mediante la técnica de nanomoldeo como electrodos en condensadores electroquímicos. Este tipo de materiales de carbono posee elevadas áreas

superficiales y una porosidad formada por poros de tamaño muy uniforme en el rango de los mesoporos ($\sim 2 - 10$ nm). Es decir, las características de este tipo de carbonos resultan, *a priori*, idóneas para su empleo en sistemas EDLC. Estas características estructurales son difíciles de conseguir mediante los métodos convencionales de activación de carbonos, lo que hace que la técnica de nanomoldeo despierte un gran interés para esta aplicación.

La técnica de nanomoldeo o *template* se ilustra esquemáticamente en la Figura III. Básicamente, comprende las siguientes etapas: a) impregnación de la porosidad de un material inorgánico (generalmente sílice o zeolitas) con un precursor de carbono (polímero o prepolímero), b) carbonización del *nanocomposite* formado y c) eliminación selectiva del molde inorgánico con un agente químico. Esta técnica permite la obtención de un material de carbono cuya estructura porosa es una réplica fiel del esqueleto del material inorgánico. Este hecho permite, a partir de la selección de un molde adecuado, ejercer un control preciso de las características estructurales del carbono obtenido (modulación del tamaño de poro, distribución de tamaños de poro estrecha y estructura ordenada). La sílice es el material inorgánico más utilizado como nanomolde, dada la facilidad con la que se puede sintetizar con una gran variedad de morfologías y características texturales (v.g. porosidad, tamaño de poro, orden/desorden, etc.). En la literatura se pueden encontrar numerosos métodos de síntesis de sílice. Los materiales de sílice mesoporosos pueden ser preparados mediante técnicas sol-gel o a partir del empleo de diversas familias de surfactantes (técnica de endo-nanomoldeo). La principal ventaja de utilizar técnicas sol-gel es el bajo coste del proceso. Sin embargo, los materiales de sílice mesoporosa obtenidos (aerogeles o xerogeles) poseen una estructura porosa menos organizada que aquella obtenida en el caso de emplearse surfactantes (Fuertes, 2004). Así, durante la síntesis de la sílice en presencia de surfactantes, éstos van a dirigir los procesos de ensamblado y condensación del material precursor de sílice. Dependiendo del tipo de surfactante utilizado y de las condiciones de síntesis es posible obtener materiales de sílice con una amplia gama de características texturales. Esto permitirá la síntesis de materiales de carbono con diferentes características texturales en función del tipo de sílice elegido.

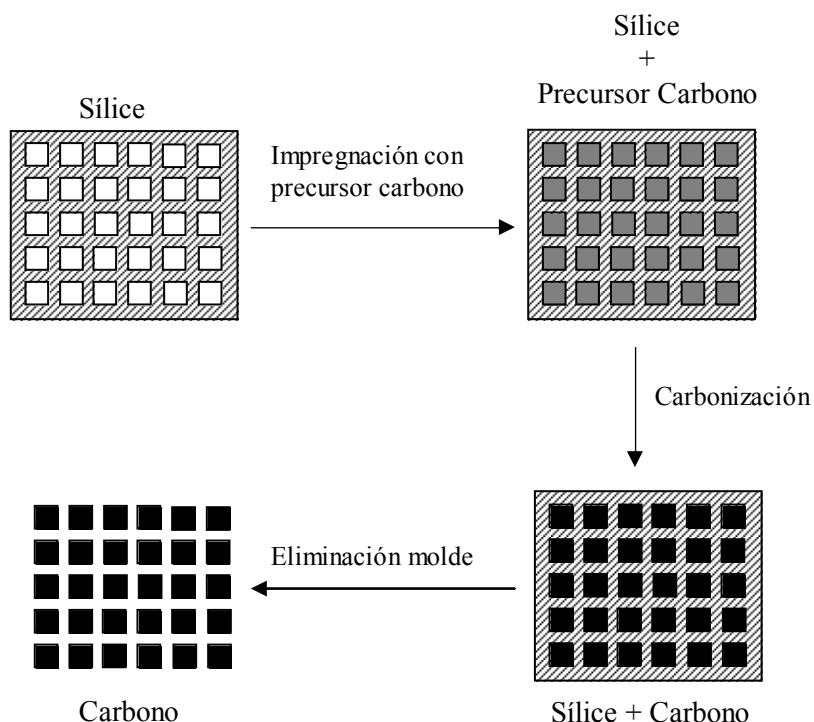


Figura III. Técnica de *template* o nanomoldeo, empleando como molde sílice mesoporosa.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir en energía eléctrica la energía liberada en una reacción química de una manera continua. En este sentido, el principio de funcionamiento de las pilas de combustible es similar al de las baterías convencionales. La diferencia radica en que, en el caso de las pilas de combustible, los reactivos se alimentan continuamente y los productos se retiran también de forma también continua. Por tanto, a diferencia de una batería, una pila de combustible no almacena energía eléctrica. Como queda reflejado en la Figura II, las pilas de combustible poseen elevadas densidades de energía. Dado su alto rendimiento y su bajo nivel de emisiones contaminantes (únicamente se genera vapor de agua), las pilas de combustible representan una opción muy importante para el futuro, tanto para sistemas estacionarios como para su empleo en vehículos.

Desde un punto de vista económico, las pilas de combustible que están despertando un mayor interés son las equipadas con membrana de intercambio de protones o polímero sólido, y alimentadas tanto por H_2 (PEMFC) como por metanol (DMFC). Esto se debe a su baja temperatura de trabajo ($< 100^\circ C$). En la Figura IV se muestra el funcionamiento de una pila de combustible alimentada por H_2 . En este tipo de sistemas es necesario el empleo de catalizadores para favorecer tanto la oxidación del combustible como la reducción del oxidante. El catalizador más utilizado consiste en Pt soportado sobre materiales de carbono. Si bien los negros de carbono son los materiales más utilizados en la actualidad como soportes de electrocatalizadores, se ha observado que diversas nanoestructuras de carbono recientemente desarrolladas, tales como los nanotubos de carbono (Li y col., 2003), nanofibras de carbono (Steigerwalt y col., 2001), nanocápsulas de carbono (Han y col., 2003) o nanoespirales de carbono (Hyeon y col., 2003), resultan más eficientes como soportes de electrocatalizadores. Esto se debe a que estos materiales combinan una buena conductividad eléctrica con una estructura porosa muy accesible, que maximiza la interfase electrodo/electrolito/reactivos.

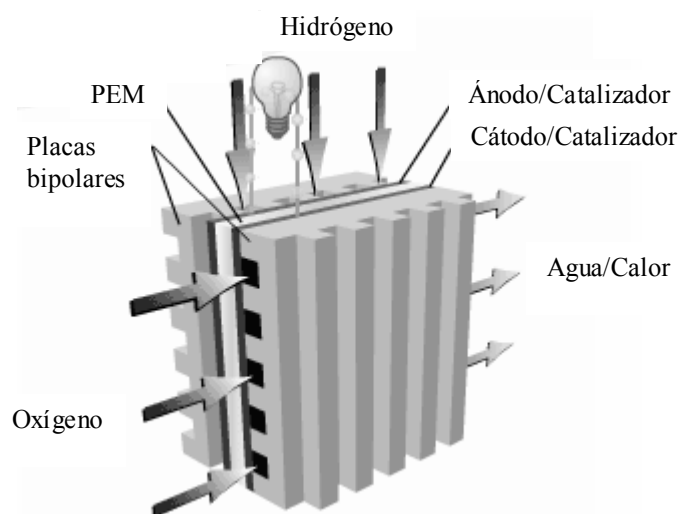


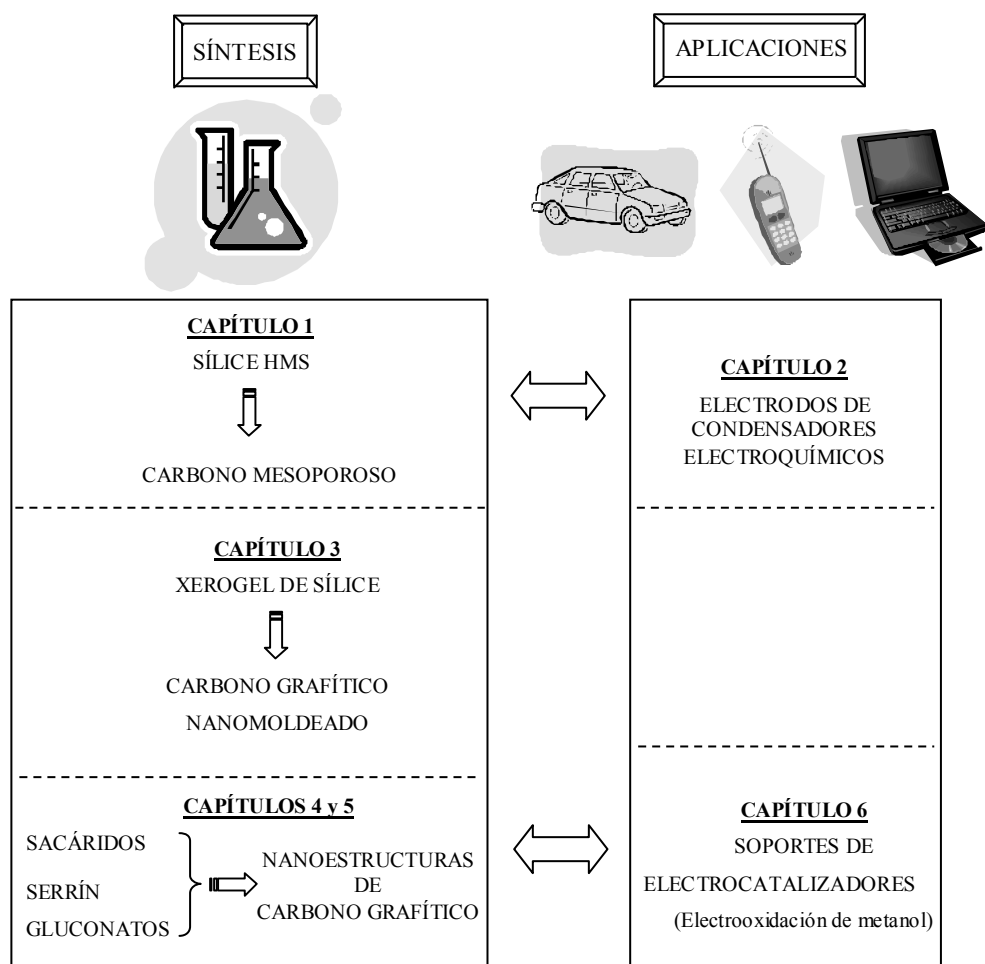
Figura IV. Funcionamiento de una pila de combustible alimentada por H_2 .

En este trabajo se explorarán nuevas rutas para la preparación de materiales de carbono consistentes en nanoestructuras de carbono grafitico. Las técnicas habitualmente empleadas para la preparación de este tipo de materiales requieren el empleo de temperaturas muy elevadas ($> 5000^{\circ}\text{C}$) (Saito y col., 1993; Guo y col., 1995; Meyyapan y col., 2003), lo que los hace costosos y complejos a la hora de aumentar su escala de producción. Por tanto, hay un creciente interés en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono que resulten más económicos y sencillos. En este trabajo se investigarán dos nuevas vías de preparación de materiales de carbono grafitico basadas en la técnica de la grafitización catalítica. Dicha técnica permite transformar el carbono amorfo en carbono grafitico a temperaturas en el rango de $500 - 1000^{\circ}\text{C}$ gracias a la acción catalítica de un metal o compuesto inorgánico (Lamber y col., 1988). La primera vía que se investigará consistirá en el empleo conjunto de las técnicas de nanomoldeo y grafitización catalítica, mientras que la segunda vía estará basada en la grafitización catalítica directa de precursores de carbono.

En la literatura se pueden encontrar algunos trabajos acerca de la preparación de carbonos mesoporosos con estructuras grafiticas, empleando como nanomoldes materiales de sílice mesoestructurada. En ellos, se infiltra la porosidad de la sílice en fase líquida con precursores de carbono grafitizables, tales como acenafteno (Kim y col., 2003), hidrocarburos aromáticos (Kim y col., 2004) y PVC (Fuentes y Álvarez, 2004), o bien se genera el carbono por deposición química en fase vapor de estireno y acetonitrilo (Xia y Mokaya, 2004). Sin embargo, en la mayoría de los casos, el grado de grafitización alcanzado es pequeño (Kim y col., 2003; 2004; Xia y Mokaya, 2004). En otros casos, se logran altos grados de grafitización, pero esto ocurre para temperaturas de tratamiento muy altas ($> 2000^{\circ}\text{C}$) (Fuentes y Álvarez, 2004). Por otra parte, estos procedimientos sintéticos no permiten un control preciso e independiente de la porosidad y del ordenamiento estructural. Por ello, en el presente trabajo, se investigará una nueva vía de preparación de materiales de carbono poroso que, además de poseer un alto grado de ordenamiento estructural, tengan elevadas superficies específicas. Dicha vía se basará en la combinación de las técnicas de nanomoldeo y de la grafitización catalítica, de modo que las temperaturas de trabajo empleadas serán moderadas ($< 1000^{\circ}\text{C}$).

En la literatura sólo se encuentran ejemplos de grafitización catalítica de precursores poliméricos de carbono, tales como polietileno (PE) y alcohol polivinílico (PVA) (Maksimova, 2000), alcohol furfurílico (Marsh y col., 1983), geles de resorcinol-formaldehído (Hyeon y col., 2003; Han y col., 2003; Park y col., 2004) y resinas fenólicas (Oya y col., 1980). Por esta razón, la segunda vía de síntesis de materiales de carbono formados por nanoestructuras de carbono grafitico consistirá en la grafitización catalítica directa, a temperaturas moderadas ($< 1000^{\circ}\text{C}$), de precursores de carbono de bajo coste y de gran disponibilidad, tales como sacáridos (con y sin tratamiento hidrotermal), serrín y gluconatos de hierro (II) y cobalto (II), utilizando con ese fin catalizadores económicos, tales como el hierro y el níquel.

A continuación se muestra un esquema de la organización de la tesis.



De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el **objetivo general** de este trabajo será la preparación de materiales de carbono con una gran variedad de características estructurales a partir del empleo de las técnicas de nanomoldeo y grafitización catalítica, así como el análisis de su comportamiento como electrodos en condensadores electroquímicos y como soportes de electrocatalizadores.

Como **objetivos específicos** se plantean:

- a) Sintetizar materiales de sílice mesoporosa con diferentes características texturales a partir de la modificación de sus parámetros de síntesis.
- b) Preparar, mediante el empleo de la técnica de nanomoldeo, materiales de carbono con diferentes características estructurales a partir de los materiales de sílice previamente sintetizados.
- c) Analizar el empleo de los materiales de carbono mesoporoso obtenidos como electrodos en condensadores electroquímicos. Se pondrá especial énfasis en conocer la influencia que las características texturales de estos carbonos ejercen sobre sus propiedades capacitivas.
- d) Preparar materiales porosos de carbono grafitico mediante la combinación de las técnicas de nanomoldeo y de grafitización catalítica. Se evaluará la influencia que los diferentes parámetros de operación (precursor de carbono, metal empleado como catalizador, cantidad de catalizador, temperatura de precarbonización y temperatura final de carbonización) tienen sobre las características estructurales de los materiales de carbono obtenidos.
- e) Investigar la síntesis de materiales de carbono mediante tratamiento hidrotermal de diferentes sacáridos (glucosa, sacarosa y almidón).
- f) Sintetizar materiales formados exclusivamente por nanoestructuras de carbono grafitico mediante la técnica de la grafitización catalítica. Se analizará el empleo de una gran variedad de precursores de carbono: sacáridos (con y sin tratamiento hidrotermal), serrín, gluconato de hierro (II) y gluconato de cobalto (II).

- g) Evaluar el empleo de las nanoestructuras de carbono grafitico como soportes de electrocatalizadores (Pt), analizando su eficacia en relación con la electrooxidación de metanol.

Referencias

Bullard, G.L.; Sierra-Alcázar, H.B.; Lee, H.L.; Morris, J.L. *Operating principles of the ultracapacitor*. IEEE Transactions in Magnetics, vol. 25, 102-6, 1989.

Emmenegger, Ch.; Maunon, Ph.; Sudan, P.; Wenger, P.; Hermann, V.; Gallay, R.; Züttel, A. *Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials*. J. Power Sources, vol. 124, 321-9, 2003.

Fuertes, A.B. *Low-cost synthetic route to mesoporous carbons with narrow pore size distributions and tunable porosity through silica xerogel templates*. Chem. Mater., vol. 16, 449-55, 2004.

Fuertes, A.B.; Álvarez, S. *Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates*. Carbon, vol. 42, 3049-55, 2004.

Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon, vol. 39, 937-50, 2001.

Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*. Chem. Phys. Lett., vol. 243, 49-54, 1995.

Han, S.; Yun, Y.; Park, K.; Sung, Y.; Hyeon, T. *Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes*. Adv. Mater., vol. 15, 1922-5, 2003.

Hyeon, T.; Han, S.; Sung, Y. E.; Park, K. W.; Kim, Y. W. *High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, 4352-6, 2003.

Kierzek, K.; Frackowiak, E.; Lota, G.; Gryglewicz, G.; Machnikowski, J. *Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation*. *Electrochim. Acta*, vol. 49, 515-23, 2004.

Kim, T.; Park, I.; Ryoo, R. *A synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls*. *Angew. Chem.*, 42, 4375-9, 2003.

Kim, C. H.; Lee, D. K.; Pinnavaia, T.J. *Graphitic Mesostructured Carbon Prepared from Aromatic Precursors*. *Langmuir*, vol. 20, 5157-9, 2004.

Kötz, R.; Carlen, M. *Principles and applications of electrochemical capacitors*. *Electrochim. Acta*, vol. 45, 2483-98, 2000.

Lamber, R.; Jaeger, N.; Schulz-Ekloff, G. *Electron microscopy study of the interaction of Ni, Pd and Pt with carbon*. *Surf. Sci.*, vol. 197, 402-14, 1988.

Li, W.; Liang, C.; Zhou, W.; Qiu, J.; Zhou, Z.; Sun, G.; Xin, Q. *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells*. *J. Phys. Chem. B.*, vol. 107, 6292-9, 2003.

Maksimova, N. I.; Krivoruchko, O. P.; Mestl, G.; Zaikovskii, V. I.; Chuvilin, A. L.; Salanov, A. N.; Burgin, E. B. *Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer precursors*. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, vol. 158, 301-7, 2000.

Marsh, H.; Crawford, D.; Taylor, D. W. *Catalytic graphitization by iron of isotropic carbon from polyfurfuryl alcohol, 725-1090 K. A high resolution electron microscope study*. *Carbon*, vol. 21, 81-7, 1983.

Meyyappan, M.; Delzeit, L.; Cassell, A.; Hash, D. *Carbon nanotube growth by PECVD: A review*. *Plasma Sour. Sci. Technol.*, vol. 12, 205-16, 2003.

Oya, A.; Yutaka, A. M.; Otani, S. *Catalytic graphitization of phenolic resin carbon by finely-divided nickel*. Fuel, vol. 59, 595-8, 1980.

Park, K. W.; Sung, Y. E.; Han, S.; Yun, Y.; Hyeon, T. *Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts*. J. Phys. Chem. B, vol. 108, 939-44, 2004.

Qu, D.; Shi, H. *Studies of activated carbons used in double-layer capacitors*. J. Power Sources, vol. 74, 99-107, 1998.

Saito, I.; Yoshikawa, T.; Inagaki, M.; Tomita, M.; Hayashi, T. *Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge*. Chem. Phys. Lett., vol. 204, 277-82, 1993.

Steigerwalt, E. S.; Deluga, G. A.; Cliffl, D. E.; Lukehart, C. M. *A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst*. J. Phys. Chem. B, vol. 105, 8097-101, 2001.

Xia, Y.; Mokaya, R. *Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon and Nitrogen-Doped Carbon Materials with Graphitic Pore Walls via a Simple Chemical Vapor Deposition Method*. Adv. Mater., vol. 16, 1553-8, 2004.

Yoon, S.; Lee, J. ; Hyeon, T. ; Oh, M. S. J. *Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon*. J. Electrochem. Soc., vol. 147, 2507-2512, 2000.

CAPÍTULO 1. PREPARACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO MESOPOROSO CON ELEVADA POROSIDAD TEXTURAL Y TAMAÑO DE PORO CONTROLABLE

1.1. INTRODUCCIÓN

1.1.1. Materiales de carbono mesoporoso

Los materiales de carbono poroso son bien conocidos por la gran variedad de aplicaciones en las que pueden ser empleados. Entre los usos habituales destaca su empleo como soporte de catalizadores (Jüntgen, 1986; Auer y col., 1998) y como adsorbentes (Bradley y Rand, 1993; Matisová y Skrabáková, 1995). En estos casos, el carbono poroso por excelencia es el carbón activo. Esto se debe a su elevada área superficial ($400 - 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y volumen de poros ($0.2 - 2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), así como al hecho de que los métodos de obtención son sencillos y económicos. Sin embargo, en los últimos años están surgiendo otras aplicaciones, como son el almacenamiento de energía eléctrica en supercondensadores (Yoon y col., 2000; Jurewicz y col., 2004), su empleo como soporte de electrocatalizadores en pilas de combustible (Samant y col., 2005), así como aplicaciones biomédicas, entre las que destacan la separación selectiva de moléculas biológicas (Kisler y col., 2001) o la adsorción de moléculas grandes (Malik y col., 2004). En todas ellas se requiere el transporte y la difusión rápida y/o selectiva de moléculas o iones, en ocasiones de gran tamaño, a través de la estructura porosa del material. Por tanto, es necesario el empleo de materiales de carbono con elevados volúmenes de mesoporos, cuyo tamaño facilita la difusión de grandes moléculas, y con una distribución

de tamaños de poro estrecha. Los métodos clásicos para la obtención de carbones activos, activación física (vapor de agua o CO_2) o activación química (ZnCl_2 , H_3PO_4 o KOH) de diferentes precursores (carbón mineral, madera, huesos de aceitunas, cáscaras de cocos, turba, breas, coques, etc.) (Bansal y col., 1988), dan como resultado un material de carbono con una distribución de tamaños de poro muy amplia, en el rango de los micro – mesoporos (microporos: tamaño de poro < 2 nm, mesoporos: tamaño de poro de 2 - 50 nm), y una baja proporción de mesoporos ($0.1 - 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Por tanto, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos métodos que permitan obtener carbones con las características anteriormente mencionadas. En este sentido, se han desarrollado diferentes técnicas para controlar la formación de mesoporosidad (Kyotani, 2000): a) carbonización de polímeros y resinas poliméricas dopados (Oya y col., 1995; Tamai y col., 1996), y resinas de intercambio iónico (Suga y col., 1998), donde se ha observado que la presencia de metales promueve la formación de mesoporos; b) carbonización de mezclas poliméricas, consistente en el empleo de mezclas de polímeros con diferente estabilidad térmica, de modo que al someter la mezcla a elevada temperatura, uno de ellos carboniza dando lugar a una matriz de carbono, mientras que el otro se descompone en productos gaseosos originando porosidad (Ozaki y col., 1999), c) carbonización de geles orgánicos (Tamon y col., 1997), d) realización simultánea de activación física con CO_2 y química con ZnCl_2 de materiales lignocelulósicos (Hu y col., 2000; Hu y Srinivasan 2001). Todos estos métodos permiten la obtención de carbones con una proporción elevada de mesoporos (hasta 80 % mesoporosidad). No obstante, en algunos casos el volumen de microporos es también importante y, además, no se logran obtener distribuciones de tamaño de poro estrechas en el rango de los mesoporos.

Recientemente, se ha desarrollado una nueva técnica denominada *técnica de “template” o nanomoldeo*, basada en la carbonización de un compuesto orgánico confinado dentro del esqueleto de un material inorgánico utilizado como molde que, posteriormente, es eliminado. Brevemente, la técnica consiste en: 1) infiltración de la estructura porosa de un material inorgánico con un precursor de carbono (generalmente un polímero o prepolímero), 2) polimerización de la sustancia infiltrada, 3) carbonización del *nanocomposite* formado y 4) eliminación del molde. Una representación esquemática del

método se recoge en la Figura 1.1. Mediante esta metodología se logra obtener un material de carbono cuya estructura porosa es una réplica fiel del esqueleto del material inorgánico. Esta técnica permite un control preciso de las características del producto final (modulación del tamaño de poro, distribución de tamaños de poro estrecha y estructura ordenada) a partir de la selección de un molde adecuado. Gilbert y col. (1982) fueron los primeros en usar dicha técnica, empleando como molde gel de sílice poroso y resina fenólica como precursor de carbono. Más recientemente, Ryoo y col. (1999) recurrieron al empleo de sílice mesoestructurada como molde. Este tipo de sílice ofrece la ventaja de ser un material con una porosidad muy bien definida, característica que va a conservar el carbono obtenido por réplica a partir de ella. La estructura porosa característica de la sílice mesoestructurada es el resultado de la organización del precursor de sílice alrededor de las micelas o estructuras de tipo cristal líquido formadas por las moléculas de surfactante, de manera que esas micelas actúan a modo de moldes que dirigen la síntesis de la sílice (Beck y col., 1992). El resultado final es un esqueleto de sílice que contiene poros correspondientes a la eliminación de las micelas. Por tanto, la estructura de estos materiales y su tamaño de poro puede controlarse durante la síntesis variando la estequiometría de los reactivos, naturaleza de la molécula de surfactante, longitud de la cadena alquílica del surfactante, adición de sustancias orgánicas que actúan a modo de cosurfactantes, como el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB), o realización de post-tratamientos.

Como ya se indicó, Ryoo y col. (1999) fueron los primeros en sintetizar un carbono mesoporoso ordenado con estructura cúbica tridimensional, denominado CMK-1, empleando como molde sílice MCM-48. Más tarde, los mismos autores usaron una sílice de tipo SBA-15 para preparar un carbono con estructura hexagonal bidimensional, denominado CMK-3 (Jun y col., 2000). A diferencia de CMK-1, CMK-3 es una réplica exacta de la estructura de la sílice, debido a que no se produjeron transformaciones estructurales durante la eliminación del molde de sílice. Posteriormente, Kim y Pinnavaia (2001) describieron la preparación de un carbono mesoporoso con una estructura hexagonal a partir de MSU-H. Recientemente, nuestro grupo ha investigado diversas vías que permiten controlar las características de los carbonos mesoporosos obtenidos por

nanomoldeo de materiales de sílice mesoporosos. En este sentido, se ha centrado la atención en la modulación del tamaño de poro (Álvarez y Fuertes, 2004; Fuertes, 2004), tamaño de partícula (Fuertes, 2003) y control de la porosidad (Fuertes y Nevskiaia, 2003; Fuertes, 2004).

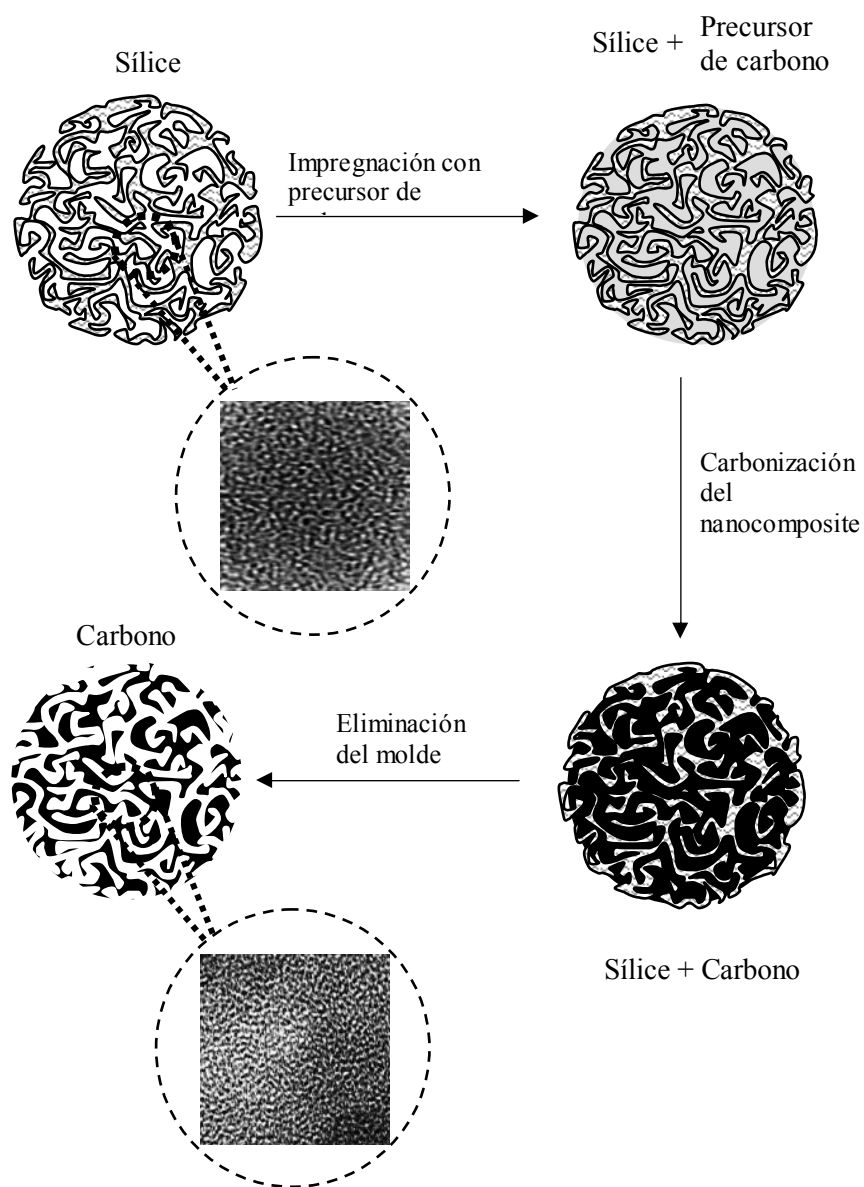


Figura 1.1. Técnica de “template” o nanomoldeo, empleando como molde sílice mesoestructurada del tipo HMS.

Para favorecer el transporte y la difusión de las moléculas o iones en las aplicaciones mencionadas con anterioridad, no sólo es necesario que el material posea una porosidad estructural interconectada en el rango de los mesoporos, sino que además debe presentar una elevada porosidad textural, correspondiente a los intersticios entre las partículas primarias. Ésta se origina debido al hecho de que el material está constituido por partículas submicrométricas. Esta porosidad textural facilitará el acceso a los poros estructurales, pues acorta el camino de difusión. Materiales de carbono con tales características se podrán obtener a partir del empleo como molde de materiales de sílice mesoporosa con una elevada porosidad textural. Un tipo de sílice mesoestructurado que se puede obtener con una elevada porosidad textural es la denominada sílice hexagonal mesoporosa (HMS). La porosidad textural de este tipo de sílice se puede modular controlando la polaridad del medio de síntesis (Zhang y col., 1997). Así, cuando se lleva a cabo su preparación en un medio rico en agua ($\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH} = 90:10$ v/v), se obtienen materiales con una elevada porosidad textural, debido a que las partículas primarias son relativamente pequeñas (< 200 nm). Por el contrario, si la síntesis tiene lugar en un medio rico en etanol ($\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH} = 35:65$ v/v), se obtienen materiales que poseen únicamente porosidad estructural (las partículas primarias son grandes, > 1 μm). Por otro lado, es interesante señalar que las sílices del tipo HMS poseen poros estructurales interconectados dispuestos en una estructura tipo “*wormhole*”, que se puede definir como una estructura tridimensional desordenada, donde los poros forman canales de diámetro regular, conservándose la distancia poro-poro (Bagshaw y col., 1995). Tanev y Pinnavaia (1995) fueron los primeros en sintetizar sílice HMS, utilizando surfactantes neutros de amina de 8 y 18 átomos de carbono como agentes directores de la síntesis. Posteriormente, Pauly y col. (1999) indicaron la importancia de la porosidad textural de las sílices HMS en los procesos catalíticos.

A pesar del creciente interés que despiertan los carbonos mesoporosos con elevada porosidad textural, apenas se ha avanzado en este área. La mayoría de los carbonos mesoporosos obtenidos por nanomoldeo contienen únicamente porosidad estructural. Así, Lee y col. (2000) describieron la preparación de un carbono mesoporoso empleando como molde sílice HMS, pero desprovista de porosidad textural (sintetizada en un medio

rico en etanol). Por tanto, la aplicación de estos materiales estaría limitada cuando se requieren elevadas velocidades de difusión. Así pues, en este trabajo nos proponemos desarrollar técnicas que permitan preparar carbonos mesoporosos con una elevada porosidad textural. Este propósito se detalla a continuación al enunciar los objetivos del trabajo.

1.1.2. Objetivos

El **objetivo fundamental** de este trabajo es obtener materiales de carbono mesoporoso con una elevada porosidad textural y tamaño de poro y porosidad controlables mediante la técnica de nanomoldeo, usando como nanomoldes materiales de sílice mesoestructurada de tipo HMS con elevada porosidad textural.

Como **objetivos específicos** se plantean:

- a) Modular las características estructurales de los materiales de sílice mesoporosa del tipo HMS a partir de la modificación de los parámetros de síntesis (temperatura de síntesis y realización de un post-tratamiento hidrotermal).
- b) Controlar el tamaño de los mesoporos estructurales de los materiales de carbono en un amplio rango a través de la selección del tipo de sílice HMS empleada como nanomolde.
- c) Diseñar la formación del sistema de poros estructurales de los carbonos mediante el control del grado de infiltración de los poros de la sílice HMS con el precursor de carbono, de manera que se obtengan carbonos con dos sistemas de poros estructurales de diferente tamaño (carbonos bimodales).

1.2. PARTE EXPERIMENTAL

1.2.1. Síntesis de los materiales de sílice

Los materiales de sílice mesoporosa HMS se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito por Zhang y col. (1997). En todos los casos, se empleó tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98 % pureza) como precursor neutro de sílice y como surfactante una amina primaria, 1-dodecilamina (DDA, Aldrich, 98 % pureza), que actúa como agente director de la estructura de los materiales de sílice. Este surfactante no iónico está constituido por una cola hidrófoba, formada por una cadena hidrocarbonada, y una cabeza hidrófila, compuesta por un grupo amino. Su fórmula es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$.

Para la síntesis, el surfactante DDA se disolvió en etanol (Rectapur, Prolabo, 95 % en volumen de pureza) y, después, se añadió agua destilada (Elix 3) bajo agitación vigorosa para obtener una solución homogénea de surfactante de composición agua:etanol 90:10 (v/v). Posteriormente, bajo agitación, se añadió lentamente a la solución el TEOS. La composición molar de la mezcla de síntesis es:

$$\text{TEOS} / \text{DDA} / \text{EtOH} / \text{H}_2\text{O} = 1 / 0.25 / 4.4 / 128$$

A continuación, se dejó la mezcla agitando con el recipiente abierto durante unos 20 minutos. Después, se vertió la mezcla de síntesis en un recipiente de Teflón, se cerró y se introdujo en un baño de agua con agitación (100 rpm) a la temperatura programada (25°C - 90°C) durante ~ 20 horas. Transcurrido este tiempo, se obtuvo un precipitado blanco, que se filtró y lavó con agua destilada. Finalmente, se secó en estufa a 40°C y se calcinó en aire a 600°C durante 4 horas, siguiendo una rampa de calentamiento de 2°C·min⁻¹. Las muestras así obtenidas se denominaron S-X, siendo X la temperatura de síntesis en °C.

En algunos casos, las muestras de sílice HMS fueron sometidas a un post-tratamiento hidrotermal. En estos experimentos, una muestra HMS obtenida a 50°C como se describió con anterioridad (S-50), se recuperó de las aguas madres, se lavó con 500 mL de agua

destilada y, después, se añadió a un recipiente de Teflón junto con 50 mL de agua destilada, se cerró y se introdujo en una estufa a una temperatura determinada (90°C - 140 °C) durante 3 días. Transcurrido este tiempo, se volvió a filtrar, lavar y calcinar de la manera mencionada anteriormente. Estas muestras se denominaron S-50-X, siendo X la temperatura a la que se realizó el tratamiento hidrotermal en °C.

1.2.2. Síntesis de los materiales de carbono

Los materiales de carbono se prepararon mediante réplica inversa de los materiales de sílice. Para ello, se siguió el procedimiento descrito por Fuertes y Nevskaya (2003), empleando alcohol furfurílico (AF, Merck, > 98 % pureza) como fuente de carbono. Así, se introdujo el material de sílice en una disolución 0.5 M de ácido p-toluensulfónico (Aldrich, > 98 % pureza) en etanol durante 1 hora. Después, se filtró, se lavó con una pequeña cantidad de etanol con el fin de eliminar el exceso de ácido p-toluensulfónico, y se secó a 80°C. Posteriormente, se añadió un volumen de alcohol furfurílico igual al volumen de mesoporos estructurales de la sílice. La muestra impregnada se curó en aire a 80°C durante 15 horas para permitir la polimerización del alcohol furfurílico y convertirlo en alcohol polifurfurílico, que posteriormente se carbonizó en atmósfera de N₂ (99.995 % pureza) a 800°C durante 1 hora, usando una rampa de calentamiento de 2°C·min⁻¹. El composite carbono-sílice resultante se sumergió en HF al 48 % (Prolabo) a temperatura ambiente durante 15 horas para eliminar el esqueleto de sílice. El carbono obtenido como una fracción insoluble se lavó con agua destilada para eliminar el HF residual y, finalmente, se secó en aire a 120°C. Los códigos para los carbonos obtenidos por nanomoldeo son los mismos que los de la sílice, excepto que la S inicial se sustituye por C.

Con el fin de obtener muestras de carbono con dos sistemas de poros estructurales, la porosidad de la sílice se infiltró, como se describió anteriormente, con mezclas de AF:TMB (trimetilbenceno) (Aldrich, 98 % pureza) en lugar de alcohol furfurílico puro, en proporción 30:70, 50:50 y 70:30 (v/v). En este caso, se emplearon como molde las

sílices HMS sintetizadas a 50°C (S-50). Los carbonos obtenidos se denominaron C-50-3/7, C-50-5/5 y C-50-7/3, respectivamente.

1.2.3. Caracterización de los materiales

1.2.3.1. Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X de bajo ángulo ($2\theta = 0.5-5^\circ$) se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 que trabajaba a 40 kV y 20 mA, usando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406$ nm). Los difractogramas obtenidos se interpretaron con ayuda del programa Diffrac At de Siemens.

Los espectros de difracción nos permiten comprobar el grado de ordenamiento de los materiales sintetizados. De hecho, los materiales HMS presentan un único pico en la zona de bajos ángulos, característico de la estructura tipo *wormhole*. El ángulo al que aparece el pico de difracción se puede relacionar con el espaciado o distancia entre los centros de los poros mediante la ley de Bragg, L (nm) = $0.15406 / 2 \cdot \sin\theta$.

1.2.3.2. Isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción-desorción física de N₂ a -196°C en un sistema de adsorción volumétrica ASAP 2010 (Micromeritics). Este tipo de análisis nos permite conocer las características texturales de la muestra. Así, el área superficial BET se dedujo del análisis de la isoterma de adsorción en el intervalo de presión relativa de 0.04 a 0.20. El volumen total de poros (V_p), se calculó a partir de la cantidad de N₂ adsorbida a una presión relativa de 0.99. El volumen de poros de los poros estructurales (V_{sp}), de los poros texturales (V_{tp}) y el área superficial externa (S_{ext}) se estimaron usando el método α_s . Los datos de adsorción de referencia usados para el análisis α_s de las muestras de sílice y carbono corresponden a una muestra de sílice macroporosa (Jaroniec y cols., 1999) y a una muestra de negro de carbono (Kruk y cols., 1997a), respectivamente. La distribución

de tamaño de poro (PSD) se obtuvo aplicando el método de Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) (Kruk y cols., 1997b) al tramo de adsorción. Se considera como tamaño de poro (δ_{KJS}) el máximo de la distribución de tamaños de poro. La dispersión de la distribución se estimó mediante el parámetro FWHM (*Full Width at Half Maximum*).

1.2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido nos permiten conocer la morfología de los materiales sintetizados. Dichas imágenes se obtuvieron con un microscopio Zeiss DSM 942.

1.2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía de transmisión nos permite observar la distribución y ordenamiento de los poros en el material, así como la determinación del tamaño de las partículas que componen la muestra. Las micrografías se obtuvieron en un microscopio JEOL (JEM-2000 EX II) que operaba a 160 kV.

1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.3.1. Control de la estructura de los materiales de sílice mesoestructurada de tipo HMS

La sílice mesoestructurada hexagonal del tipo HMS se obtiene mediante el empleo de un surfactante no iónico consistente en una amina primaria, (S^0), y un precursor neutro de sílice (I^0). Existen dos posibles mecanismos de formación (Beck y col., 1992): (i) mecanismo TLC (*true liquid crystal*), según el cual las moléculas de surfactante

forman estructuras de tipo cristal líquido a las que, posteriormente, se une el precursor inorgánico, (ii) mecanismo CSA (*self-assembly process*), según el cual la estructura final resulta de la cooperación entre el precursor inorgánico y las moléculas de surfactante. En realidad, este segundo mecanismo podría estar involucrado en el primero. Así, aunque existan inicialmente estructuras de tipo cristal líquido formadas por el surfactante, la adición del precursor inorgánico puede ocasionar su destrucción debido al alcohol originado durante la hidrólisis del mismo. Posteriormente, la evaporación del alcohol provoca la aparición de estructuras de tipo cristal líquido cuya estructura está dictada por la nueva composición. Así, Pauly y Pinnavaia (2001) observaron que, inicialmente, las moléculas del surfactante, dodecilamina, se encuentran en la mezcla agua-alcohol dispuestas en micelas de forma *lamelar*, como puede observarse en la Figura 1.2. La adición a la solución de surfactante de un precursor inorgánico neutro (I^0), como es el TEOS (tetraetilortosilicato), origina la aparición de las especies intermedias hidrolizadas $Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x$. Estas especies interaccionan mediante puentes de hidrógeno con los pares de electrones de los grupos amino del surfactante, permitiendo la formación de complejos surfactante-precursor inorgánico (S^0I^0), de manera que aumenta la curvatura de la superficie de la micela de surfactante y la estructura *lamelar* se transforma en una estructura tipo *wormhole*. La hidrólisis y condensación de los grupos silanol en la interfase entre la micela y la solución continúa, dando lugar a la formación de las paredes de la estructura de la sílice. Finalmente, la eliminación de las micelas de surfactante origina la estructura porosa de la sílice, que en el caso de las sílices HMS sigue una disposición tipo *wormhole*. Como ya se comentó anteriormente, esta estructura porosa se puede definir como una estructura tridimensional desordenada, donde los poros forman canales de diámetro regular, conservándose la distancia poro-poro (Bagshaw y col., 1995).

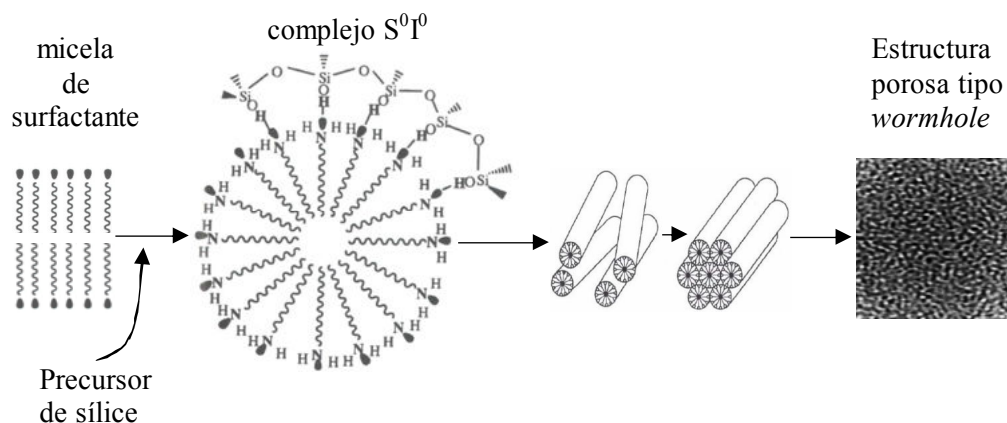


Figura 1.2. Representación esquemática del mecanismo de formación de la sílice mesoestructurada del tipo HMS.

El control del tamaño de poro se puede lograr de diferentes maneras. Así, se pueden emplear cosurfactantes como el mesitileno, que da lugar a una expansión o contracción de los poros estructurales dependiendo de la polaridad del medio (Zhang y col., 1997). También puede variarse el tamaño de poro con la temperatura de síntesis, de modo que un aumento de la temperatura de síntesis da lugar a un aumento del tamaño de poro (Pauly y Pinnavaia, 2001). Así mismo, se puede modificar el tamaño de poro mediante post-tratamientos hidrotermales. En este sentido, se ha demostrado cualitativamente que el tamaño de poro de las sílices HMS puede aumentarse a través de un tratamiento hidrotermal ex – situ de la estructura original, secada previamente, en agua a 100°C (Hou y col., 1996). El post-tratamiento hidrotermal ocasiona una reducción significativa de la intensidad en difracción de rayos X y un ensanchamiento del escalón de adsorción de N_2 , sugiriendo una pérdida de la integridad de la estructura de *wormhole* (Bagshaw, 1998).

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la temperatura de síntesis en las propiedades estructurales de la sílice HMS. Dicho efecto fue analizado previamente por Pauly y Pinnavaia (2001) en el rango de temperaturas de 25 a 65°C. Estos autores observaron que el incremento de la temperatura de síntesis conduce a un aumento sistemático del tamaño de poro desde 2.9 nm a 25°C hasta 4.5 nm a 65°C. En este trabajo

se ha investigado la modificación de las propiedades estructurales de la sílice HMS cuando la temperatura de síntesis es modificada en un rango más amplio (25 - 140°C). Para ello, se han seguido dos estrategias: a) variación de la temperatura de síntesis en el rango de 25 - 90°C y b) realización de un post-tratamiento hidrotermal de muestras de sílice HMS obtenidas a 50°C entre 90 y 140°C.

En la Figura 1.3a se puede observar una imagen obtenida por SEM de la muestra de sílice HMS sintetizada a 25°C. Dicha imagen revela que la muestra está formada por una agregación de partículas esféricas submicrométricas. La forma y el tamaño de estas partículas primarias queda patente en la imagen de TEM (Figura 1.4a), que muestra que el diámetro se encuentra en el rango 100 - 350 nm. Esta imagen de TEM también permite observar la porosidad estructural confinada en las partículas. Así, la Figura 1.4a muestra claramente que los mesoporos estructurales de la muestra de sílice HMS sintetizada a 25°C exhiben una estructura tipo *wormhole*, que es característica de materiales de sílice mesoporosa obtenidos en condiciones neutras, tales como materiales de sílice HMS o MSU. La imagen de TEM evidencia igualmente la presencia de porosidad textural, que corresponde a los espacios interparticulares y es originada por el pequeño tamaño de las partículas primarias. Se observó que la forma y el tamaño de las partículas primarias permanecen sin cambio hasta temperaturas en torno a 100°C. Pauly y Pinnavaia (2001) obtuvieron resultados similares para temperaturas $\leq 65^\circ\text{C}$. Para temperaturas superiores (por ejemplo, 140°C), las partículas primarias que componen los agregados de sílice presentan una morfología más irregular y compleja (Figura 1.3b). Así, la imagen de TEM obtenida para la muestra S-50-140 (Figura 1.4b) evidencia la existencia de un gran número de partículas de sílice huecas (diámetro $\sim 30 - 100$ nm; espesor de pared ~ 5 nm). Además, las partículas primarias submicrométricas observadas por SEM (Figura 1.3b) ($\sim 100 - 400$ nm) no tienen una estructura porosa interna tipo *wormhole*, sino que se componen de una agregación de partículas nanométricas (tamaño $\sim 5 - 10$ nm).

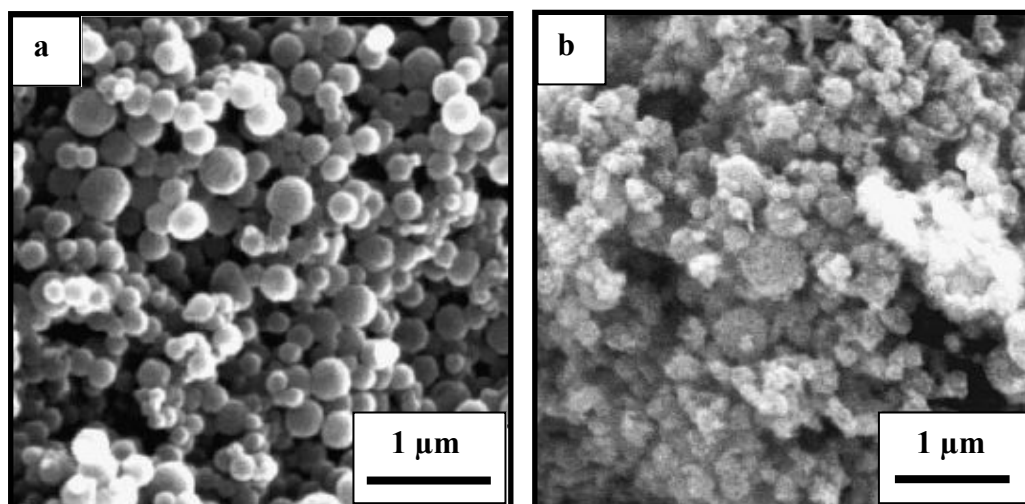


Figura 1.3. Imágenes de SEM de muestras de sílice HMS. a) S-25 y b) S-50-140.

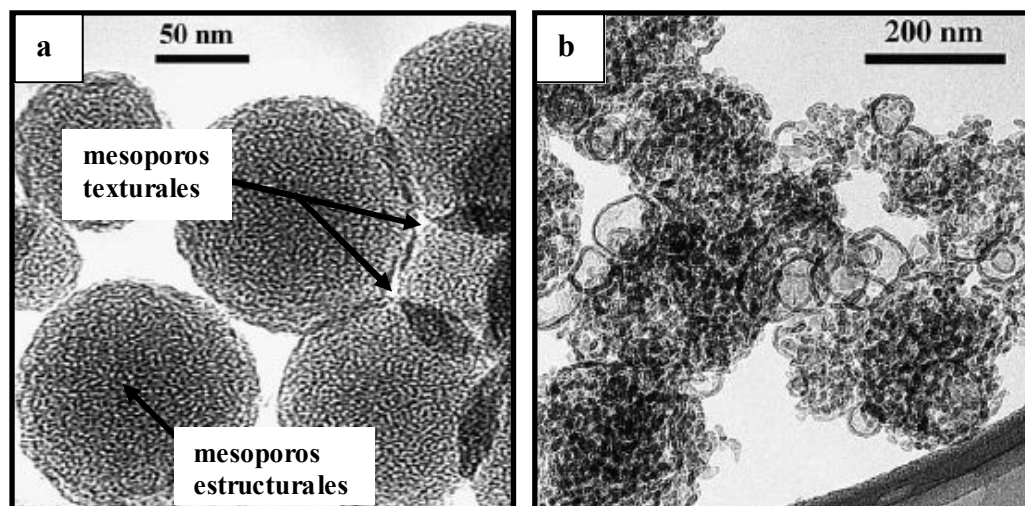


Figura 1.4. Imágenes de TEM de muestras de sílice HMS. a) S-25 y b) S-50-140.

La Figura 1.5 muestra los espectros de difracción de rayos X de las muestras de sílice HMS obtenidas para temperaturas de síntesis $\leq 90^{\circ}\text{C}$ en ausencia de post-tratamiento hidrotermal. Todas las muestras presentan una única reflexión a ángulo bajo, típica de materiales de sílice con una estructura porosa tipo *wormhole*, y que es una indicación de

la existencia de una cierta correlación entre los centros de los poros. Se observa que, al aumentar la temperatura de síntesis, el pico de máxima intensidad se desplaza hacia ángulos menores, lo que implica un aumento de la distancia poro-poro, desde un mínimo de 4.0 nm a 25 °C hasta un máximo de 6.8 nm a 90 °C (Tabla 1.1). A diferencia de lo que ocurre en los experimentos realizados por Pauly y Pinnavaia (2001), aquí no hay una pérdida de la estructura de *wormhole* a partir de una temperatura de síntesis de 75°C, pues se obtiene un pico de difracción claro para la muestra obtenida a 90°C.

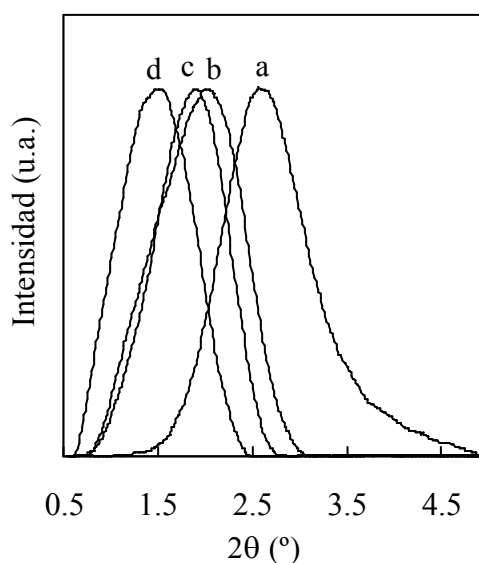


Figura 1.5. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de sílice HMS preparadas a diferentes temperaturas de síntesis. a) S-25, b) S-50, c) S-65 y d) S-90. Para facilitar la comparación, las intensidades de los picos han sido normalizadas.

Tabla 1.1. Propiedades texturales de las muestras de sílice HMS sintetizadas a diferentes temperaturas.

Código muestra	distancia poro-poro (nm)	δ_{KJS} (nm)	Espesor pared (nm) ^a	FWHM (nm) ^b	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V_p (cm ³ ·g ⁻¹) ^c	Resultados gráfica- α_s		
							V_{sp} (cm ³ ·g ⁻¹)	V_{tp} (cm ³ ·g ⁻¹)	S_{ext} (m ² ·g ⁻¹)
S-25	4.0	3.0	1.0	0.7	1180	1.55	0.77	0.78	229
S-50	4.5	3.1	1.4	0.6	1050	1.62	0.74	0.88	249
S-65	4.8	3.5	1.3	0.7	940	1.40	0.74	0.66	242
S-90	6.8	3.8	3.0	1.1	700	1.48	0.52	0.96	344

^a (Distancia poro-poro) - δ_{KJS}

^b Ancho de la distribución de tamaños de poro a media altura.

^c Volumen de poros total obtenido de la adsorción de N₂ a $p/p_0 = 0.99$.

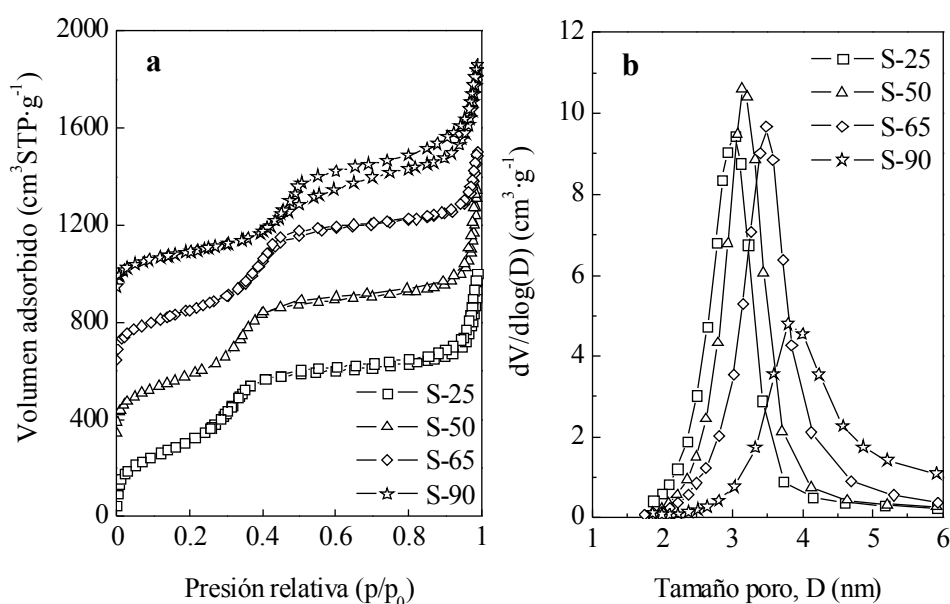


Figura 1.6. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de sílice HMS sintetizadas a diferentes temperaturas. En la Figura (a) las isothermas de S-50, S-65 y S-90 han sido desplazadas verticalmente 300, 600 y 900 cm³·g⁻¹, respectivamente.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro para las muestras HMS obtenidas a diferentes temperaturas, en el rango de 25 - 90°C, se muestran en la Figura 1.6 y las características texturales aparecen recogidas en la Tabla 1.1. Todas las muestras presentan isothermas de tipo IV (Figura 1.6a), como se espera de sílice mesoporosa, con ciclos de histéresis tipo A o H1. La primera condensación, que indica el volumen de poros estructurales, aparece a $p/p_0 \sim 0.3 - 0.6$. Esta primera inflexión se desplaza hacia p/p_0 mayores al aumentar la temperatura, lo que implica un aumento del tamaño de poro estructural al aumentar la temperatura de síntesis (Pauly y Pinnavaia, 2001). Esto se aprecia mejor en la Figura 1.6b, donde aparecen representadas las distribuciones de tamaño de poro de las muestras. El máximo de la distribución (δ_{KJS}) se desplaza sistemáticamente desde 3.0 nm a 25°C hasta 3.8 nm a 90°C. Por otra parte, el tamaño de los mesoporos estructurales es muy uniforme, como evidencian las distribuciones de tamaño de poro, pues son muy estrechas. Así, el ancho de la distribución a media altura, FWHM, es ≤ 1 nm (Tabla 1.1). Dicho parámetro alcanza un valor mínimo a 50°C, lo que indica que esa es la temperatura óptima para la síntesis de la sílice HMS con DDA. Este aumento del tamaño de poro con la temperatura de síntesis conduce a una disminución de la superficie BET de 1180 m²·g⁻¹ a 25°C a 700 m²·g⁻¹ a 90°C. Los volúmenes de poro no experimentan un cambio significativo con la temperatura, permaneciendo en torno a 1.6 cm³·g⁻¹. Para presiones relativas elevadas ($p/p_0 > 0.9$), se observa un segundo escalón de condensación capilar más pronunciado, pudiéndose atribuir a los intersticios que hay entre las partículas primarias (porosidad textural). De hecho, Zhang y col. (1997) mostraron que ese escalón a $p/p_0 > 0.9$ correspondía a espacios interparticulares y no a poros estructurales de mayor tamaño. Para ello, calcinaron una muestra de sílice a 1000°C. De este modo, se produce el colapso de la porosidad estructural de la sílice. Si el escalón a $p/p_0 > 0.9$ correspondiera a porosidad estructural, debería desaparecer al realizar la isoterma de adsorción de N₂ de esa muestra calcinada a 1000°C. Sin embargo, la isoterma de esa muestra pone de relieve que únicamente desaparece el primer escalón, correspondiente a la porosidad estructural. Por el contrario, sigue estando presente el escalón a $p/p_0 > 0.9$. Como se mencionó en la parte experimental, la estimación de los volúmenes de poros estructurales y texturales se realizó mediante el empleo del método α_s . En la Tabla 1.1 figuran los valores de estos dos

parámetros. En general, las muestras HMS presentan una porosidad textural elevada ($> 0.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y, por tanto, elevadas áreas superficiales externas ($> 230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Tabla 1.1), como era de esperar, pues se ha llevado a cabo la síntesis en un medio rico en agua (agua:etanol, 90:10 v/v). Los volúmenes específicos de los poros estructurales y texturales son similares, excepto para S-90, que muestra una clara reducción de la porosidad estructural.

La modificación del tamaño de poro al aumentar la temperatura de síntesis está relacionada con cambios en la polaridad de la interfase S^0I^0 y, consecuentemente, a un debilitamiento de los enlaces por puente de hidrógeno entre el precursor inorgánico (I^0) y el surfactante neutro (S^0) (Pauly y Pinnavaia, 2001). Un aumento de la temperatura conduce a una disminución de la polaridad de la interfase, lo que ocasiona un debilitamiento de los enlaces por puente de hidrógeno y esto conduce a una disminución de la curvatura de la interfase y, por tanto, un aumento del tamaño de la micela, lo que explica el incremento en el tamaño de poro.

El post-tratamiento hidrotermal de las muestras de sílice HMS a temperaturas $\geq 90^\circ\text{C}$ modifica de forma significativa sus propiedades texturales y estructurales. Esta modificación también ocurre debido a cambios en las interacciones por puente de hidrógeno en la interfase S^0I^0 , como se acaba de discutir en relación con las muestras de HMS obtenidas a diferentes temperaturas. Estos cambios aparecen reflejados en los espectros de difracción de rayos X de las muestras de sílice HMS sometidas a post-tratamiento hidrotermal. Así, se observa un desplazamiento del pico de máxima intensidad hacia ángulos menores, lo que implica un incremento en la distancia entre poros (Figura 1.7). Contrariamente a lo expuesto por Bagshaw (1998), a 120°C todavía se conserva la estructura porosa tipo *wormhole*, pues aparece a dicha temperatura un pico de difracción claro, reflejo de dicha estructura.

Las características texturales de estas muestras se indican en la Tabla 1.2. La modificación de la temperatura durante el post-tratamiento entre 90 y 140°C permite modular el tamaño de poro entre 4.5 y 20.5 nm , produciéndose una disminución de la superficie específica BET de 660 a $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ al aumentar la temperatura desde 90 hasta

140°C. Esta variación tiene lugar conjuntamente con una reducción del volumen de los mesoporos estructurales (de $0.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a 90°C frente a $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a 140°C) y un ensanchamiento de las distribuciones de tamaño de poro, como se deduce del aumento de los valores de FWHM. Esto es debido a una pérdida de la estructura porosa tipo *wormhole* a elevadas temperaturas (140°C), como se refleja en la Figura 1.4b, así como en el espectro de DRX por la ausencia de reflexión a ángulos bajos (Figura 1.7). Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para estas muestras (Figura 1.8) indican que las muestras de sílice HMS, independientemente de la temperatura usada durante el tratamiento hidrotermal, presentan tanto porosidad estructural como textural. Esto se ve corroborado por los volúmenes de poros texturales recogidos en la Tabla 1.2.

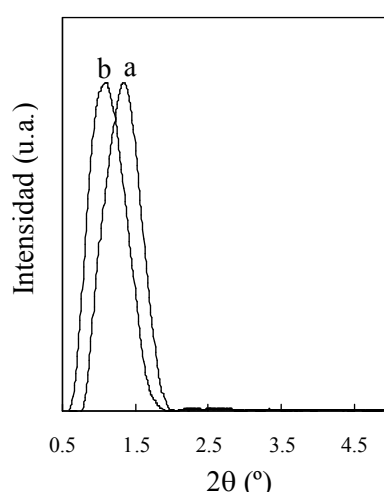


Figura 1.7. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de sílice HMS sintetizadas a 50°C y sometidas a post-tratamiento hidrotermal. a) S-50-100 y b) S-50-120. Para facilitar la comparación, las intensidades de los picos han sido normalizadas.

Tabla 1.2. Propiedades texturales de las muestras de sílice HMS sometidas a post-tratamiento hidrotermal a diferentes temperaturas.

Código muestra	distancia poro-poro (nm)	δ_{KJS} (nm)	FWHM (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Resultados gráfica- α_s		
						V_{sp} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{tp} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
S-50-90	--	4.5	4.2	660	1.41	0.76	0.65	242
S-50-100	8.2	8.5	6.9	570	1.39	0.79	0.60	268
S-50-120	8.5	11.4	9.2	440	1.25	0.52	0.73	390
S-50-140	---	20.5	59	260	0.98	0.10	0.88	-

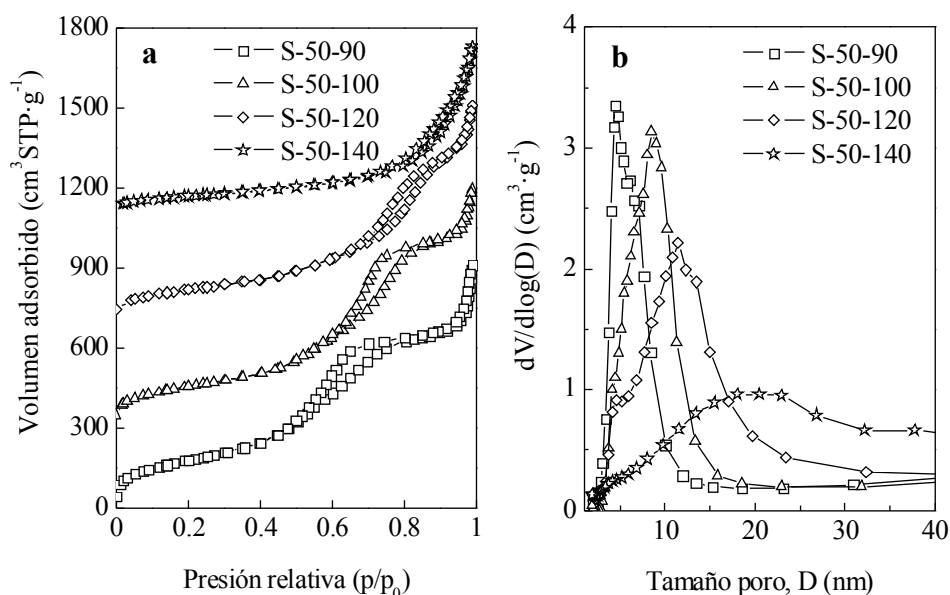
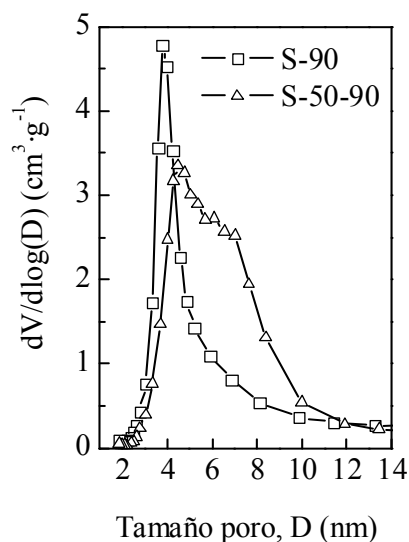


Figura 1.8. Isothermas de adsorción – desorción de N_2 (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de sílice HMS sometidas a tratamiento hidrotermal a diferentes temperaturas. En la Figura (a) las isothermas de S-50-100, S-50-120 y S-50-140 han sido desplazadas verticalmente 300, 700 y 1100 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Cuando se comparan las propiedades porosas de las muestras S-90 y S-50-90, indicadas en la Tabla 1.3, se observa que el tratamiento hidrotermal da lugar a un aumento considerable del tamaño de los poros estructurales y a un ensanchamiento de las distribuciones de tamaño de poro, lo que se aprecia mejor en la gráfica de la distribución de tamaños de poro (Figura 1.9). Como se ha mencionado, el aumento substancial del tamaño de los poros estructurales que tiene lugar con el tratamiento hidrotermal es probable que sea una consecuencia del debilitamiento de los puentes de hidrógeno en la interfase, debido a la disminución de la polaridad a la temperatura de tratamiento hidrotermal. Al disminuir la polaridad de la interfase, el parámetro de empaquetamiento del surfactante aumenta y esto da lugar a una disminución de la curvatura de la interfase y, con ello, un aumento del tamaño de poro estructural (Pauly y Pinnavaia, 2001).

Tabla 1.3. Propiedades texturales de muestras de sílice HMS sintetizadas a 90°C.

Código muestra	Distancia poro-poro (nm)	δ_{KJS} (nm)	FWHM (nm)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Resultados gráfica- α_s		
						V_{sp} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{tp} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
S-90	6.8	3.8	1.1	700	1.48	0.52	0.96	344
S-50-90	--	4.5	4.2	660	1.41	0.76	0.65	242

**Figura 1.9.** Distribuciones de tamaño de poro de S-90 y S-50-90.

1.3.2. Control del tamaño de poro de los carbonos nanomoldeados

Las muestras de sílice HMS se emplearon como molde para fabricar carbonos con elevada porosidad textural. En la imagen de SEM de la muestra C-25 (Figura 1.10a) se observa claramente que el carbono nanomoldeado está formado por la agregación de partículas primarias esféricas, al igual que ocurría con la sílice S-25 (Figura 1.3a). El diámetro de las partículas de carbono (~ 70 - 250 nm) es ligeramente menor que el de las de la sílice. Esto es consecuencia de la contracción que experimentan las partículas durante la etapa de carbonización. Además de conservar la morfología de la

sílice, la imagen de TEM de la muestra C-90 (Figura 1.11a) pone de manifiesto que también se conserva la estructura porosa tipo *wormhole* en los carbonos obtenidos por nanomoldeo. Por otro lado, la imagen de SEM del carbono obtenido a partir de la muestra de sílice sometida a tratamiento hidrotermal a 140°C (Figura 1.10b), muestra que este material está formado por la agregación de partículas submicrométricas de morfología irregular, como ocurría con S-50-140 (Figura 1.3b). Más aún, la imagen de TEM de este carbono (C-50-140) muestra una estructura porosa completamente desordenada (Figura 1.11b). De estos resultados se deduce que la especial arquitectura de la sílice HMS (Figura 1.3), que explica su elevada porosidad textural, se mantiene en los carbonos nanomoldeados.

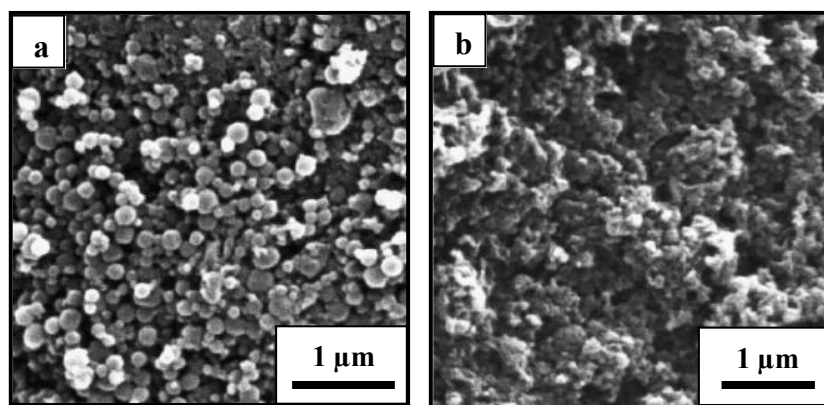


Figura 1.10. Imágenes de SEM de muestras de carbono nanomoldeado. a) C-25 y b) C-50-140.

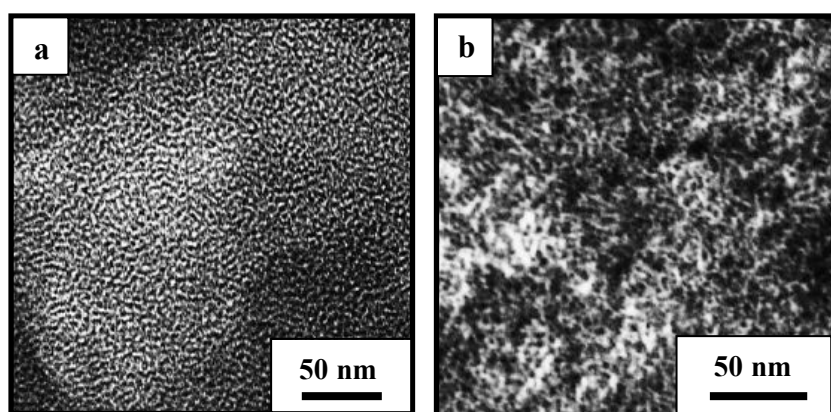


Figura 1.11. Imágenes de TEM de muestras de carbono nanomoldeado. a) C-90 y b) C-50-140.

En la Figura 1.12 aparecen representados los espectros de difracción de rayos X de los carbonos nanomoldeados. Las muestras de carbono obtenidas a partir de los moldes HMS sintetizados a temperatura $\leq 100^\circ\text{C}$ presentan un único pico de difracción de rayos X (Figura 1.12), que es indicativo de una estructura porosa tipo *wormhole*. Este pico se desplaza a ángulos menores a medida que aumenta la temperatura de síntesis de la sílice HMS, comportamiento análogo al de las muestras de sílice. Este hecho es consecuencia del incremento de la distancia entre poros en los carbonos a medida que aumenta la temperatura de síntesis del molde HMS usado. Al igual que ocurría con la muestra de sílice S-50-140, su réplica C-50-140 carece de reflexión a ángulos bajos. Esto corrobora la pérdida de la estructura porosa tipo *wormhole*, hecho ya evidenciado por el análisis mediante TEM de la muestra (Figura 1.11b).

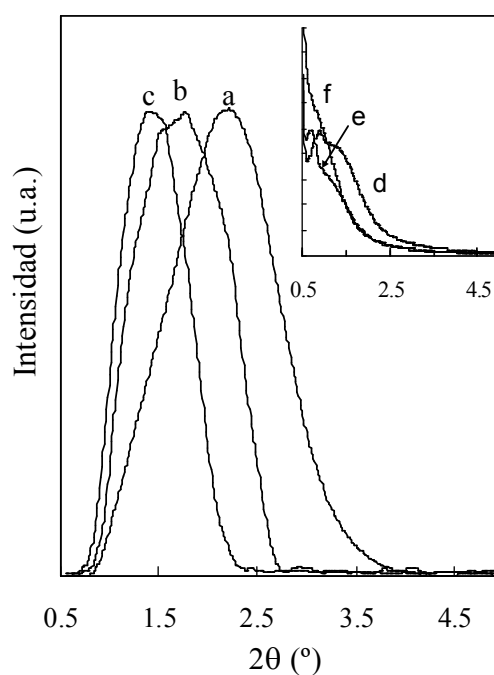


Figura 1.12. Espectros de difracción de rayos X de muestras de carbono nanomoldeado. a) C-50, b) C-65, c) C-90, d) C-50-90, e) C-50-100 y f) C-50-120. Para facilitar la comparación, las intensidades de los picos han sido normalizadas.

En la Figura 1.13 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 1.13a) y las distribuciones de tamaño de poro (Figura 1.13b) de los carbonos obtenidos a partir de los materiales HMS sintetizados a temperaturas entre 25 y 90°C. Estos carbonos presentan isothermas de tipo IV, con una pronunciada condensación capilar a $p/p_0 > 0.9$, lo que pone de manifiesto que los carbonos nanomoldeados presentan una elevada porosidad textural. Esto indica que la técnica empleada para preparar los carbonos permite conservar la porosidad textural de la sílice HMS. Además, todas las isothermas presentan condensación capilar a $p/p_0 \sim 0.1-0.4$, correspondiente a los mesoporos estructurales. Esos escalones de condensación capilar se desplazan hacia p/p_0 mayores, de C-25 ($p/p_0 \sim 0.1-0.2$) a C-90 ($p/p_0 \sim 0.3-0.4$), lo que implica un aumento del tamaño de los mesoporos estructurales de los carbonos con el aumento de la temperatura de síntesis de la sílice. Este aumento de tamaño de poro se puede observar mejor en la Figura 1.13b, donde aparecen representadas las distribuciones de tamaño de poro. Los mesoporos estructurales presentan distribuciones de tamaño de poro estrechas ($\text{FWHM} \leq 1 \text{ nm}$), desplazándose el máximo de la distribución (δ_{KJS}) desde un valor de 2.1 nm (C-25) a 3.4 nm (C-90). Las características texturales de estos carbonos se recogen en la Tabla 1.4. Se puede observar que presentan elevadas áreas superficiales BET, en el rango 1720 - 2340 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y también altos volúmenes de poro, entre 1.9 y 2.5 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Una elevada proporción de ese volumen de poros corresponde a la porosidad textural, que presenta valores entre 0.9 - 1.5 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, mientras que los volúmenes de los mesoporos estructurales son $\sim 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabla 1.4. Propiedades texturales de las muestras de carbono obtenidas por template a partir de las muestras de sílice HMS sintetizadas a diferentes temperaturas.

Código muestra	distancia poro-poro (nm)	δ_{KJS} (nm)	FWHM (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Resultados gráfica- α_s		
						V_{sp} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{tp} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
C-25	4.3	2.1	1.2	2250	1.91	0.94	0.93	176
C-50	4.0	2.3	0.8	2340	2.51	1.05	1.46	190
C-65	5.0	2.7	0.8	2060	2.09	1.21	0.88	212
C-90	6.3	3.4	0.9	1720	2.35	1.02	1.33	418

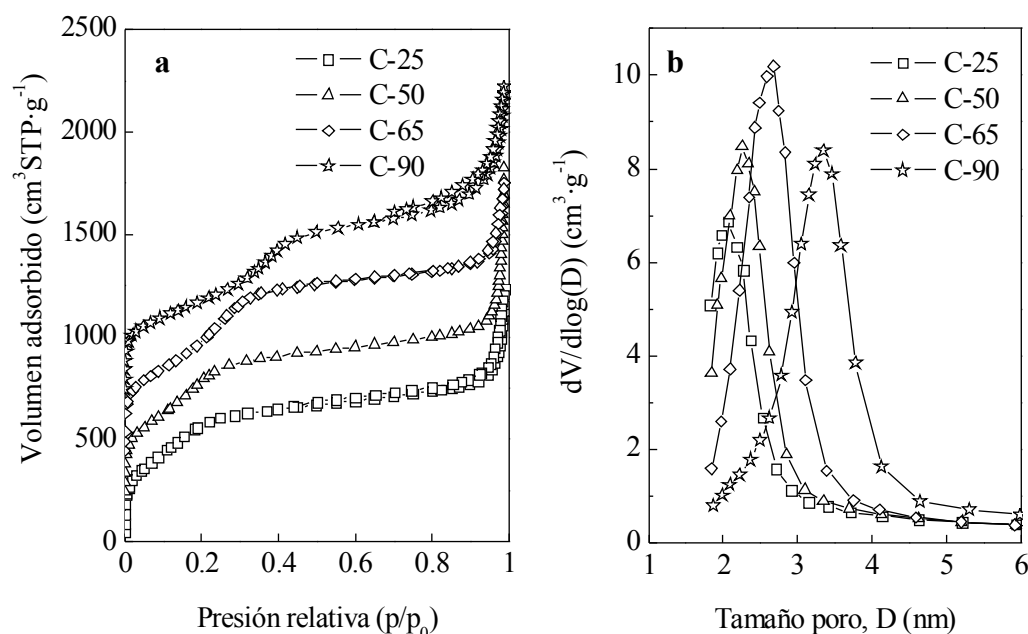


Figura 1.13. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de carbono obtenidas a partir de muestras de sílice HMS sintetizadas a diferentes temperaturas. En la Figura (a) las isothermas de C-50, C-65 y C-90 han sido desplazadas verticalmente 200, 400 y 700 cm³·g⁻¹, respectivamente.

Puesto que estos carbonos son obtenidos por réplica inversa a partir de las muestras de sílice, el tamaño de los poros estructurales de esos carbonos debería coincidir teóricamente con el espesor de pared de la sílice correspondiente. Sin embargo, se puede observar que el tamaño de los poros de los carbonos (Tabla 1.4) es mayor que el espesor de pared de la sílice correspondiente, valor que se obtiene restando la distancia entre poros del diámetro de poro (Tabla 1.1). Ryoo y col. (1999) y Kruk y col. (2000) consideran que estas diferencias se deben a la expansión que sufre el esqueleto carbonoso cuando se elimina la sílice del composite sílice-carbono. Las diferencias observadas pueden deberse también a las transformaciones estructurales que sufre la sílice durante el proceso de carbonización del compuesto sílice-carbono (Jun y col., 2000; Kruk y col., 2000).

En la Figura 1.14 se representan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 1.14a) y las distribuciones de tamaño de poro (Figura 1.14b) de los carbonos obtenidos a partir de las muestras de sílice HMS sometidas a post-tratamiento hidrotermal. Estos resultados muestran que los carbonos nanomoldeados tienen poros estructurales en el rango de los mesoporos y conservan la elevada porosidad textural de los moldes de sílice sometidos a post-tratamiento hidrotermal. A partir de las distribuciones de tamaño de poro de la Figura 1.14b se deduce que el post-tratamiento hidrotermal de las sílices HMS amplía el rango de tamaños de los mesoporos estructurales con respecto a los carbonos obtenidos a partir de las sílices HMS no sometidas a dicho post-tratamiento. Así, el máximo de la distribución de tamaños de poro se desplaza de 3.5 nm a 90°C (C-50-90) hasta 10.8 nm a 140°C (C-50-140). La Tabla 1.5 recoge las propiedades texturales de estos carbonos obtenidos a partir de las sílices HMS sometidas a tratamiento hidrotermal. Se puede observar que presentan elevadas áreas superficiales BET y altos volúmenes de poro. A medida que aumenta la temperatura a la que se realiza el tratamiento hidrotermal de la sílice, hay un ensanchamiento de las distribuciones de tamaño de poro de los carbonos, como queda reflejado en la Figura 1.14b y en los valores de FWHM (Tabla 1.5). A pesar del ensanchamiento de las distribuciones de tamaño de poro, los mesoporos estructurales permanecen bastantes uniformes ($FWHM < 5$ nm). Los volúmenes de poro de los poros estructurales ($\sim 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y texturales ($\sim 0.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) para las muestras C-50-90, C-50-100 y C-50-120 se encuentran en el rango de valores estimado para los carbonos obtenidos a partir de las muestras de sílice HMS no sometidas a post-tratamiento hidrotermal. Estos resultados claramente demuestran que es posible la síntesis de carbonos con una elevada porosidad textural y un tamaño de mesoporos estructurales controlable, en el rango 2.1 – 10.8 nm.

De todas las muestras de carbono obtenidas, C-50-140 presenta unas características texturales muy especiales. Así, esta muestra presenta un volumen de poros excepcionalmente alto ($3.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y una elevada área superficial BET ($1720 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Aproximadamente el 65% del volumen total de poros corresponde a los poros texturales, mientras que el resto corresponde a los poros estructurales. Estas características texturales provienen de la agregación de partículas de carbono muy pequeñas que contienen

mesoporos confinados en la estructura ($\delta_{KJS} = 10.8$ nm), como demuestra la condensación capilar que tiene lugar a $p/p_0 \sim 0.7 - 0.8$ (Figura 1.14a). La arquitectura única de este material se puede observar en la Figura 1.10b. En un principio, parece que un carbono con esta combinación única de propiedades porosas (es decir, elevados volumen de poros, área superficial BET y porosidad textural) sería muy útil en procesos en los que se requiera una rápida transferencia de materia o en los que participen moléculas grandes (por ejemplo, electrodos de supercondensadores con electrolitos orgánicos).

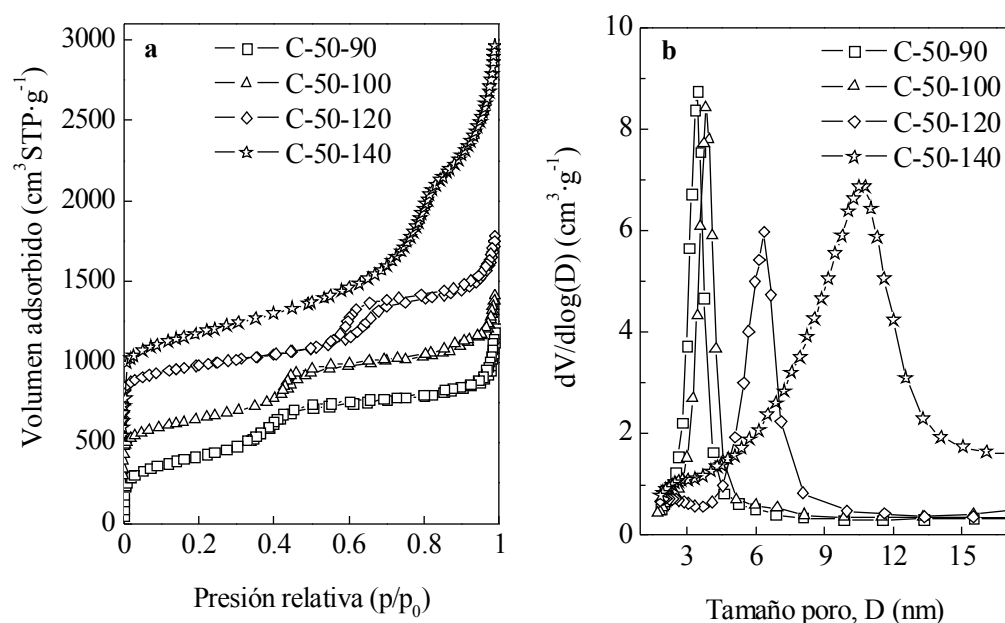


Figura 1.14. Isothermas de adsorción – desorción de N_2 (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de carbono obtenidas a partir de las sílices HMS sometidas a tratamiento hidrotermal a diferentes temperaturas. En la Figura (a) las isothermas de C-50-100, C-50-120 y C-50-140 han sido desplazadas verticalmente 250, 600 y 500 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Tabla 1.5. Propiedades texturales de las muestras de carbono obtenidas a partir de las sílices HMS sometidas a tratamiento hidrotermal a diferentes temperaturas.

Código muestra	distancia poro-poro (nm)	δ_{KJS} (nm)	FWHM (nm)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Resultados gráfica- α_s		
						V_{sp} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{tp} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
C-50-90	9.7	3.5	0.8	1500	1.87	0.97	0.90	273
C-50-100	12.1	3.9	0.8	1410	1.81	0.89	0.91	323
C-50-120	8.6	6.4	1.5	1330	1.83	0.92	0.86	272
C-50-140	--	10.8	4.5	1720	3.50	1.23	2.27	960

1.3.3. Control de la porosidad

Se puede modular la porosidad estructural mediante el control del grado de infiltración de los poros de la sílice. Esto puede ser útil a la hora de mejorar la accesibilidad a los mesoporos estructurales. Recientemente, se prepararon en nuestro laboratorio carbonos mesoporosos con dos sistemas de poros compuestos por mesoporos de diferente tamaño (Fuentes y Nevskaja, 2003; Fuentes, 2003; Álvarez y Fuentes, 2004; Fuentes 2004). Comparando el comportamiento como electrodos de condensadores de doble capa eléctrica de los carbonos bimodales así preparados con muestras unimodales, se encontró que los materiales bimodales presentan un mejor comportamiento a elevadas densidades de corriente eléctrica (Fuentes y cols., 2004). Aquí se propone una ruta para crear dos sistemas de mesoporos estructurales en carbonos porosos con elevada porosidad textural, consistente en la impregnación parcial de la porosidad de la sílice con el precursor de carbono. Un sistema de mesoporos, previamente denominado como mesoporos estructurales y a los que nos referiremos en lo sucesivo como mesoporos Tipo I, son los derivados de las paredes del esqueleto de sílice. El otro sistema de mesoporos confinado en la estructura se compone de poros de mayor tamaño, como se explicará más adelante, y se denominará mesoporos Tipo II. Se parte de la hipótesis de que, si se dosifica el grado de llenado de la porosidad de la sílice, se puede modular el balance entre los dos tipos de mesoporos. Para probar esta hipótesis, se infiltró la porosidad de la sílice hasta humedad incipiente con mezclas de alcohol furfurílico (AF) y

trimetilbenceno (TMB). Mezclas de este tipo han sido usadas previamente por Lu y cols. (2003) para llevar a cabo la síntesis de carbonos CMK-5. El TMB no origina carbono durante la carbonización, pero permite una impregnación uniforme de la porosidad de la sílice.

La imagen de SEM de la muestra de carbono obtenida mediante el procedimiento anteriormente descrito usando una mezcla de AF/TMB = 3/7 (Figura 1.15), revela que las muestras conservan la morfología esférica del molde de sílice independientemente del grado de infiltración del mismo. El tamaño de estas partículas de carbono se encuentra dentro del rango 100 - 170 nm.

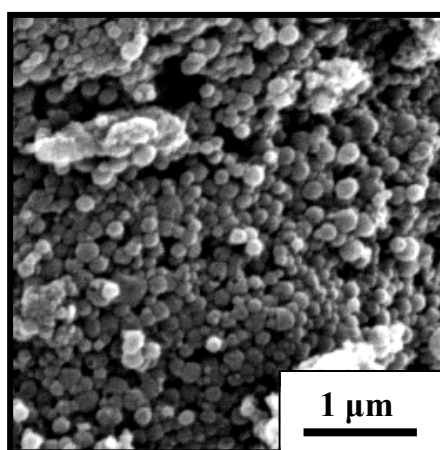


Figura 1.15. Imagen de SEM de la muestra de carbono obtenida mediante impregnación con una mezcla de AF/TMB = 3/7.

En la Figura 1.16 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y las distribuciones de tamaño de poro de los carbonos C-50-AF/TMB. A efectos de comparación, se han incluido en esas mismas figuras los resultados para el carbono obtenido por impregnación con alcohol furfúrico puro (C-50). Como se puede observar en la Figura 1.16a, independientemente del tipo de mezcla de impregnación empleada, se conserva la porosidad textural. Esto queda también patente en la imagen de SEM

(Figura 1.15). Los carbonos obtenidos por impregnación parcial con mezclas de AF/TMB presentan, al igual que C-50, un escalón de condensación capilar a $p/p_0 \sim 0.2$ (mesoporos estructurales Tipo I). Además, aparece un segundo escalón en el rango $p/p_0 \sim 0.3 - 0.8$ (mesoporos estructurales Tipo II). La evidencia de que se trata de carbonos bimodales se obtiene de la existencia de dos máximos en la distribución de tamaños de poro, como se puede apreciar en la Figura 1.16b. Todas las muestras presentan mesoporos estructurales Tipo I con un tamaño de ~ 2.3 nm. Además, las muestras obtenidas por impregnación con mezclas de AF/TMB presentan un segundo máximo en la distribución de tamaños de poro centrado en torno a ~ 5 nm (mesoporos estructurales Tipo II). Las características texturales de estos carbonos se detallan en la Tabla 1.6. Las áreas superficiales BET están en torno a $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para todas las muestras. Los mesoporos estructurales Tipo II presentan una distribución de tamaños de poro ancha, como se deduce de la Figura 1.16b y de los valores de FWHM (~ 7 nm). El llenado parcial de la porosidad de la sílice da lugar a un volumen de mesoporos estructurales mayor ($\sim 1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) que para la muestra de referencia C-50 ($1.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Aunque los volúmenes de mesoporos Tipo I y II no se pueden determinar con precisión por separado debido al solapamiento de sus distribuciones de tamaño de poro, la disminución del área del pico de la distribución de los mesoporos Tipo I (Figura 1.16b) al disminuir la relación AF/TMB, sugiere una reducción de su volumen.

Los mesoporos Tipo II son probablemente el resultado de la coalescencia de poros de la sílice no llenados y los originados por la eliminación de las paredes de la sílice. Esto se detalla en el esquema representado en la Figura 1.17. En principio, cabe esperar que la suma del tamaño de poro de la sílice (3.1 nm) con el espesor de pared de la sílice (tamaño de poro – espaciado entre poros ≈ 1.4 nm) dé un valor igual al tamaño de los poros Tipo II. Se puede observar que dicha suma conduce a un valor en torno a 4.5 nm, valor cercano al tamaño medio deducido para los poros Tipo II. Esto confirma la hipótesis anterior. El tamaño de los poros Tipo II depende del número de poros de sílice adyacentes no llenados involucrados, lo que explica que estos poros muestren distribuciones de tamaño de poro relativamente anchas. De ahí que, al disminuir la relación AF/TMB,

tenga lugar una pérdida de la estructura porosa tipo *wormhole*, como evidencia la ausencia de reflexión a ángulos bajos para las mezclas 50:50 y 30:70 (Figura 1.18).

Tabla 1.6. Propiedades texturales de las muestras de carbono obtenidas por impregnación parcial de las muestras de sílice HMS sintetizadas a 50 °C.

Código muestra	distancia poro-poro (nm)	δ_{KJS} (nm) I / II	FWHM (nm) I / II	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Resultados gráfica- α_s		
						V_{sp} (I + II) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{tp} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
C-50	3.8	2.3	0.75	2340	2.51	1.05	1.46	190
C-50-7/3	3.9	2.3 / 5.5	1.11 / 7.2	2250	2.27	1.32	0.95	240
C-50-5/5	---	2.2 / 4.8	1.6 / 7.4	1780	2.28	1.25	1.03	290
C-50-3/7	---	2.5 / 5.5	7.0 / 7.6	2060	1.69	1.37	0.32	110

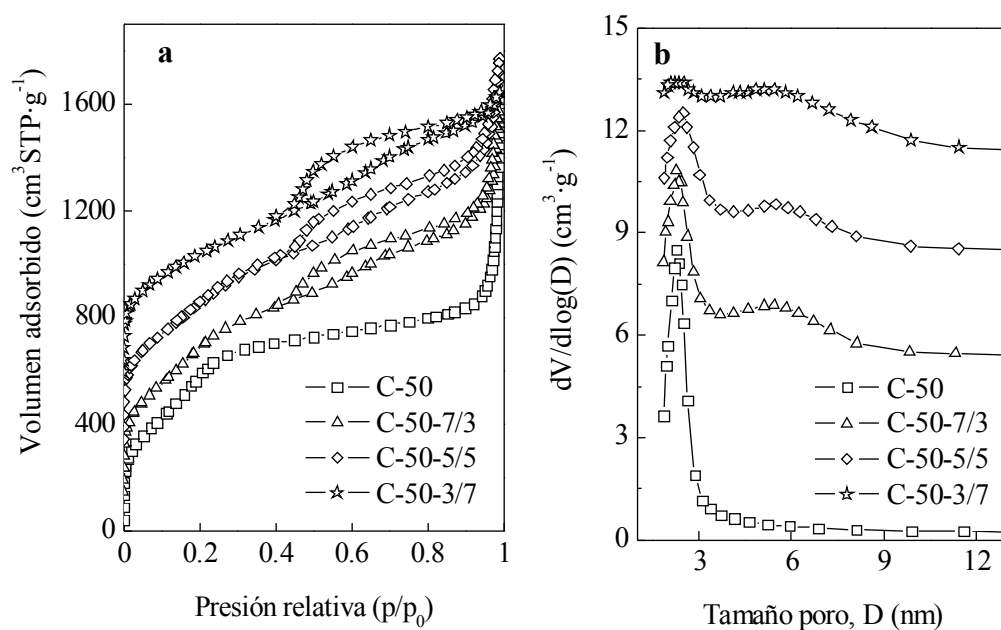


Figura 1.16. Isotermas de adsorción – desorción de N_2 (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de muestras de carbono obtenidas por impregnación total y parcial de muestras de sílice HMS sintetizadas a 50°C. En la Figura (a) las isotermas de C-50-7/3, C-50-5/5 y C-50-3/7 fueron desplazadas verticalmente 100, 300 y 550 $cm^3 \cdot g^{-1}$, respectivamente. En la Figura (b) las distribuciones de tamaño de poro de C-50-7/3, C-50-5/5 y C-50-3/7 han sido desplazadas verticalmente 5, 8 y 11 $cm^3 \cdot g^{-1}$, respectivamente.

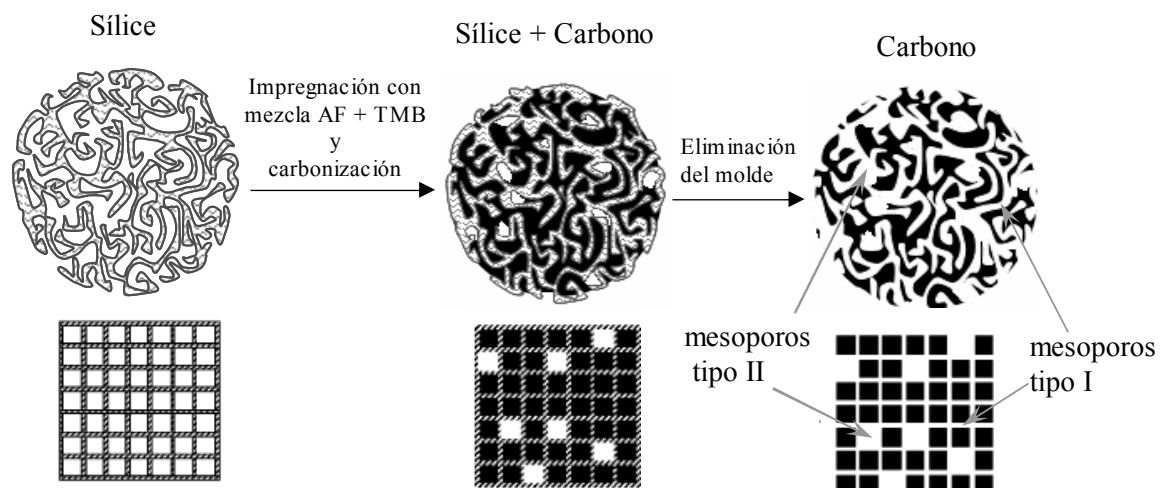


Figura 1.17. Origen de los mesoporos estructurales Tipo I y II.

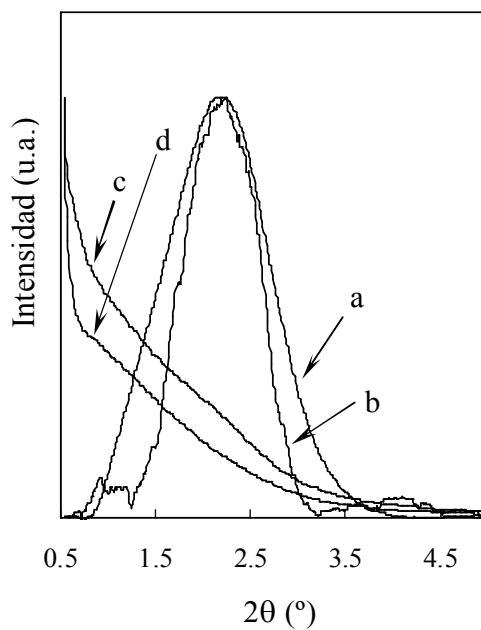


Figura 1.18. Espectros de rayos X de muestras carbono obtenidas por impregnación total y parcial de muestras de sílice HMS sintetizadas a 50°C. a) C-50, b) C-50-7/3, c) C-50-5/5 y d) C-50-3/7. Para facilitar la comparación, las intensidades de los picos han sido normalizadas.

1.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas a partir del trabajo realizado son las siguientes:

- Se ha descrito una vía para obtener materiales de sílice del tipo HMS con elevada porosidad textural y con diferentes tamaños de poro. La modulación del tamaño de poro se logró variando la temperatura de síntesis entre 25 y 90°C, así como mediante la realización de un post-tratamiento hidrotermal entre 90 y 140°C.
- El incremento de la temperatura de síntesis de la sílice HMS da lugar a un aumento del tamaño de poro estructural desde 3 nm (25°C) hasta 3.8 nm (90°C). Por su parte, el tratamiento hidrotermal da lugar a un aumento del tamaño de los poros estructurales de 4.5 nm (90°C) a 20.5 nm (140°C). Así mismo, se ha observado que el aumento del tamaño de poro es mayor con la realización del tratamiento hidrotermal con respecto a una síntesis a la misma temperatura en una etapa.
- Los materiales de sílice obtenidos han sido utilizados como molde lográndose réplicas fieles de carbono. Los materiales de carbono así producidos conservan la morfología esférica y la estructura porosa de la sílice usada como nanomolde en su síntesis.
- Los materiales de carbono mesoporoso poseen una elevada porosidad textural, lo que demuestra que la técnica usada para preparar los carbonos permite conservar esta propiedad característica de la sílice HMS. Aproximadamente el 50% del volumen total de poros de los carbonos nanomoldeados corresponde al volumen confinado entre las partículas, mientras que el resto es porosidad estructural.

- Se logró modular el tamaño de los poros estructurales de los carbonos entre 2.1 y 10.8 nm aumentando la temperatura de síntesis de la sílice HMS entre 25 y 140°C.
- Finalmente, se ha demostrado que es posible preparar carbonos porosos con elevada porosidad textural y que contienen dos sistemas de mesoporos estructurales de diferente tamaño. Esto se logró mediante la variación del grado de infiltración de la porosidad de la sílice con el precursor de carbono.

1.5. REFERENCIAS

Álvarez, S.; Fuertes, A.B. *Template synthesis of mesoporous carbons with tailorable pore size and porosity*. Carbon, vol. 42, 437-40, 2004.

Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T. *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*. Appl. Catal. A: General, vol. 173, 259-71, 1998.

Bagshaw, S.A., Prouzet, E., Pinnavaia, T.J. *Templating of mesoporous molecular sieves by noionic polyethylene oxide surfactants*. Science, vol. 269, 1242-4, 1995.

Bagshaw, S.A. *Structure modification of MCM-41, HMS y MSU-X mesoporous silicate by ex-situ post-synthesis hydrothermal treatment*. Mesoporous Molecular Sieves: Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 117, Ed. by L. Bonneviot, p. 381-9. Elsevier, Amsterdam, 1998.

Bansal, R.C.; Donnet, J-B; Stoeckli, F. *Active Carbon*. Marcel Dekker, INC.; p. 7-25. New York, 1988.

Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D; Chu, C.T.-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlender. J.L. *A*

new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J. Am. Chem. Soc., vol. 114, 10834-43, 1992.

Bradley, R.H.; Rand, B. *Activated carbon adsorbents for organic vapours.* Fuel, vol. 72, 389-93, 1993.

Fuertes, A.B. *Template synthesis of mesoporous carbons with a controlled particle size.* J. Mater. Chem., vol. 13, 3085-8, 2003.

Fuertes, A.B. *Low-cost synthetic route to mesoporous carbons with narrow pore size distributions and tunable porosity through silica xerogel templates.* Chem. Mater., vol. 16, 449-55, 2004.

Fuertes, A.B.; Nevskaya, D.M. *Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructure silica as template.* Micropor. Mesopor. Mater., vol. 62, 177-90, 2003.

Fuertes, A.B.; Picó, F.; Rojo, J.M. *Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons.* J. Power Sources, vol. 133, 329-36, 2004.

Gilbert, M.T.; Knox, J.H.; Kaur, B. *Porous glassy carbon, a new column packing material for gas chromatography and high-performance liquid chromatography.* Chromatographia, vol. 16, 138-46, 1982.

Hou, Q.; Margolese, D.I.; Stucky, G.D. *Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials.* Chem. Mater., vol. 8, 1147-60, 1996.

Hu, Z.; Srinivasan, M.P.; Ni, Y. *Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon.* Adv. Mater., vol. 1, 62-5, 2000.

Hu, Z.; Srinivasan, M.P. *Mesoporous high-surface-area activated carbon.* Microp. Mesop. Mater., vol. 43, 267-75, 2001.

Jaroniec, M.; Kruk, M.; Oliver, J.P. *Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas*. Langmuir, vol. 15, 5410-3, 1999.

Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; *Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure*. J. Am. Chem. Soc., vol. 122, 10712-3, 2000.

Jüntgen, H. *Activated carbon as catalyst support. A review of new research results*. Fuel, vol. 65, 1436-46, 1986.

Jurewicz, K.; Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Saadallah, S.; Reda, M.; Parmentier, J.; Patarin, J.; Béguin, F. *Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure*. J. Phys. Chem. Solids, vol. 65, 287-93, 2004.

Kim, S-S; Pinnavaia, T.J. *A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves*. Chem. Commun., vol. 1, 2418-9, 2001.

Kisler, J.M.; Dähler, A.; Stevens, G.W.; O'Connor, A.J. *Separation of biological molecules using mesoporous molecular sieves*. Microp. Mesop. Mater., vol. 44-45, 769-74, 2001.

Kruk, M.; Jaroniec, M.; Gardkaree, K.P. *Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons*. J. Colloid Interf. Sci., vol. 192, 250-6, 1997a.

Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. *Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements*. Langmuir, vol. 13, 6267-73, 1997b.

Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Joo, S.H. *Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates*. Phys. Chem. B, vol. 104, 7960-8, 2000.

Kyotani, T. *Control of pore structure in carbon*. Carbon, vol. 38, 269-86, 2000.

- Lee, J.; Yoon, S.; Oh, S. M.; Shin, C-H.; Hyeon, T. *Development of a new mesoporous carbon using an HMS aluminosilicate template*. Adv. Mater., vol. 5, 12, 359-62, 2000.
- Lu, A.; Schmidt, W.; Spliethoff, B.; Schüth, F. *Synthesis of ordered mesoporous carbon with bimodal pore system and high pore volume*. Adv. Mater., vol. 15, 1602-6, 2003.
- Malik, D. J.; Warwick, G. L.; Venturi, M.; Streat, M.; Hellgardt, K.; Hoenich, N.; Dale, J. A. *Preparation of novel mesoporous carbons for the adsorption of an inflammatory cytokine (IL-1 β)*. Biomaterials, vol. 25, 2933-40, 2004.
- Matisová, E.; Skrabáková, S. *Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples*. J. Chromatogr., vol. 707, 145-79, 1995.
- Oya, A.; Yoshida, S.; Alcaniz-Monge, J.; Linares-Solano A. *Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt*. Carbon, vol. 33, 1085-90, 1995.
- Ozaki, J.; Endo, N.; Ohizumi, W.; Igarashi, K.; Nakahara, M.; Oya, A. *Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend*. Carbon, vol. 35, 1031-3, 1997.
- Pauly, T.R.; Liu, Y.; Pinnavaia, T.J.; Billinge, S.J.L.; Rieker, T.P. *Textural mesoporosity and the catalytic activity of mesoporous molecular sieves with wormhole framework structures*. J. Am. Chem. Soc., vol. 121, 8835-42, 1999.
- Pauly, T.R.; Pinnavaia, T.J. *Pore size modification of mesoporous HMS molecular sieve silicas with wormhole framework structures*. Chem. Mater. 13, 987-93, 2001.
- Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. *Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation*. Phys. Chem. B, vol. 103, 7743-6, 1999.

Samant, P.V.; Rangel, C.M.; Romero, M.H.; Fernandes, J.B.; Figueiredo, J.L. *Carbon supports for methanol oxidation catalyst*. Short communication. J. Power Sources, vol. 151, 79–84, 2005.

Suga, H.; Tanihara, M.; Muto, A.; Uddin, M.A.; Sakata, Y. *Preparation of ultra fine metal compounds highly dispersed in the porous carbon matrix from ion exchanged resin*. Extended abstracts in international symposium on Carbon, Tokio, Japan. The Carbon Society of Japan, 622-3, 1998.

Tamai, H.; Kakii, T.; Hirota, Y.; Kumamoto, T.; Yasuda, H. *Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules*. Chem. Mater., vol. 8, 454-62, 1993.

Tamon, H.; Ishizaka, H.; Araki, T.; Okazaki, M. *Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels*. Carbon, vol. 36, 1257-62, 1998.

Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. *A neutral templating route to mesoporous molecular sieves*. Science, vol. 267, 865-7, 1995.

Yoon, A.; Lee, J.; Hyeon, T. Oh, S.M. *Electric-double layer capacitor performance of a new mesoporous carbon*. J. Electrochem. Soc., vol. 147, 2507-12, 2000.

Zhang, W.; Pauly, T.M.; Pinnavaia, T.J. *Tailoring the framework and textural mesopores of HMS molecular sieves through an electrically neutral ($S^{\circ}T^{\circ}$) assembly pathway*. Chem. Mater., vol. 9, 2491-8, 1997.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO COMO ELECTRODOS DE CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS DE MATERIALES DE CARBONO MESOPOROSO OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE NANOMOLDEO

2.1. INTRODUCCIÓN

2.1.1. Condensadores electroquímicos

En los últimos años ha aumentado considerablemente la demanda de nuevos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica. Esto ha generado un notable desarrollo de los condensadores electroquímicos o supercondensadores. Estos dispositivos, al igual que los condensadores clásicos, permiten almacenar energía eléctrica de una manera directa, en forma de cargas electrostáticas. Esto contrasta con las baterías, en las que el almacenamiento tiene lugar de una manera indirecta, en forma de energía química.

Los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica se pueden evaluar a partir del balance entre la cantidad de energía que son capaces de acumular y de la velocidad a la que se libera dicha energía (potencia). Esto se expresa generalmente en términos de energía específica ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) y potencia específica ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$), y se ilustra mediante el llamado diagrama de Ragone que se muestra en la Figura 2.1. En él se observa como los condensadores electroquímicos combinan elevados valores de densidad de energía y de potencia. Estos dispositivos se sitúan entre los condensadores convencionales, que proporcionan elevadas densidades de potencia, pero poseen bajas densidades de energía, y las baterías, que son capaces de acumular grandes cantidades de energía, pero no pueden liberarla rápidamente (baja densidad de potencia). Por ello, las aplicaciones ideales de los supercondensadores son aquellas en las que se demanda energía durante

cortos periodos de tiempo (entre 10^{-2} y 10^2 s). Algunas ventajas adicionales de los condensadores electroquímicos son: a) su bajo peso y pequeño volumen, b) su larga vida media y alta ciclabilidad, c) el hecho de que se pueden fabricar con materiales no contaminantes ni tóxicos, d) su bajo coste de mantenimiento y e) el hecho de que puedan operar en un amplio rango de temperaturas.

Las principales aplicaciones de este tipo de dispositivos se encuentran en sistemas de alimentación ininterrumpida (SAI), vehículos eléctricos o híbridos, etc.

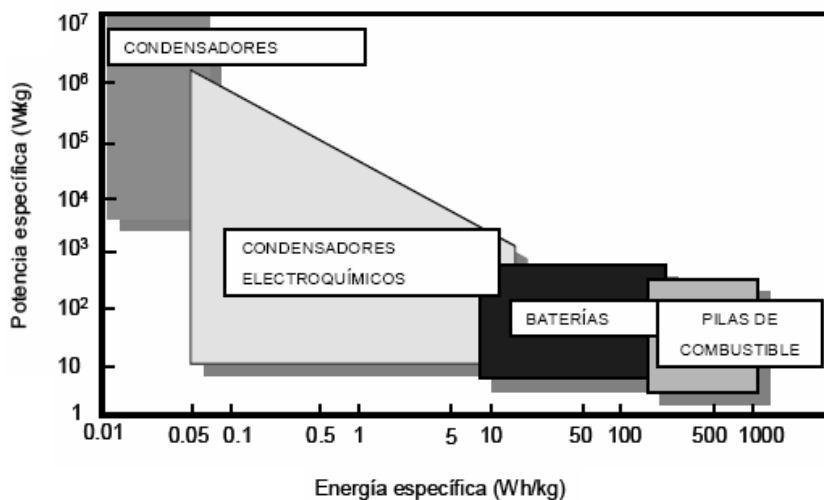


Figura 2.1. Diagrama de Ragone para diferentes tipos de equipos de almacenamiento de energía (Kötz y Carlen, 2000).

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama esquemático de un condensador electroquímico constituido por una única celda. El dispositivo se compone de dos electrodos empapados de un electrolito disuelto en un medio líquido (acuoso u orgánico). Estos electrodos se encuentran separados por un material poroso que posibilita el paso de iones. Cada electrodo está en contacto con un colector de corriente, que debe permanecer inerte en el rango de potencial en que trabaje el sistema.

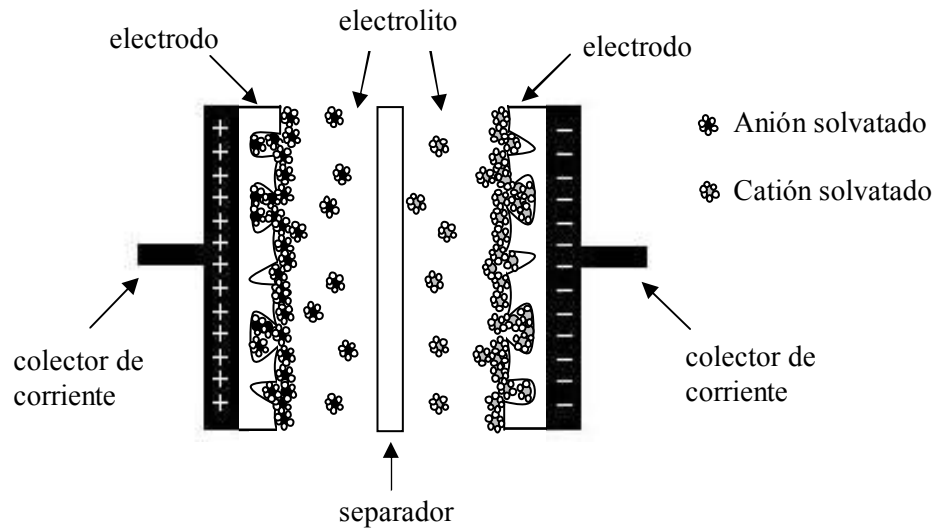


Figura 2.2. Representación esquemática de un condensador electroquímico.



Figura 2.3. Configuraciones de celdas y módulos en un condensador electroquímico.

Puesto que el voltaje de la celda está limitado por el potencial de descomposición del medio (acuoso u orgánico), para lograr los elevados voltajes que se requieren en el caso

de ciertas aplicaciones, como por ejemplo en vehículos eléctricos (200 – 400 V), es necesario conectar en serie un gran número de celdas y en paralelo un número significativo de módulos. Desde un punto de vista morfológico, las celdas más usuales adoptan configuraciones prismáticas o en espiral (Figura 2.3). En la Figura 2.3 se muestran también algunos módulos de la compañía Maxwell Technologies.

Al igual que en los condensadores convencionales, la capacidad [F] de un condensador electroquímico viene definida por la expresión: $C = Q/V$, donde Q [C] es la carga que es capaz de almacenar y V [V] la diferencia de potencial a la que está sometido. Por analogía con un condensador de placas paralelas, la capacidad C [F] se puede expresar según la ecuación: $C = A \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 / d$, donde A [m²] es el área de contacto entre el electrodo y el electrolito, d [m] es el espesor de la doble capa, ϵ la constante dieléctrica y ϵ_0 la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$). El espesor de la doble capa depende de la concentración del electrolito y del tamaño de los iones, y es del orden de 5-10 Å para disoluciones concentradas (Kötz y Carlen, 2000). Teniendo en cuenta la ecuación anterior (v.g. $C \propto A$), resulta obvio que, para lograr condensadores de altas capacidades, el área de la interfase electrodo-electrolito deberá ser lo más elevada posible. Ello exige que los materiales de los que están fabricados los electrodos posean elevadas superficies específicas.

Otros dos parámetros que caracterizan el comportamiento de un condensador electroquímico son la máxima cantidad de energía que es capaz de acumular (W , [J]) y la máxima potencia que es capaz de desarrollar (P , [W]), que vienen dados por las expresiones: $W = \frac{1}{2} C \cdot V^2$ y $P = V^2 / (4 \cdot \text{ESR})$, donde ESR [Ω] es la resistencia en serie equivalente (Conway, 1999). Ambos parámetros dependen, entre otros factores, del voltaje de trabajo, el cual viene restringido por el tipo de electrolito utilizado (Endo y col., 2001), que puede ser de tipo acuoso u orgánico. Si se emplea un electrolito acuoso, el voltaje de la celda está limitado a 1 V, ya que a potenciales superiores tiene lugar la descomposición electrolítica del agua. De acuerdo con la expresión anterior, esto limita la máxima energía que puede almacenar el sistema. Por otro lado, teniendo en cuenta que la conductividad iónica en el caso de los electrolitos acuosos es muy superior a la de los

electrolitos orgánicos, la resistencia en serie equivalente de la celda será inferior en un medio acuoso. Esto permitirá lograr potencias superiores en sistemas con electrolitos acuosos, tal y como se deduce de la ecuación anterior. Una importante ventaja, desde el punto de vista económico, del empleo de electrolitos acuosos, reside en el hecho de que los procesos de producción son más sencillos, puesto que no se requiere un nivel de pureza y secado tan elevados como en el caso de los electrolitos orgánicos. Una situación que debe ser tomada en cuenta a la hora de escoger una determinada disolución, es la posible corrosión de los componentes del dispositivo. En general, los electrolitos acuosos más empleados son disoluciones concentradas de H_2SO_4 y KOH (Conway, 1999).

En el caso del empleo de electrolitos orgánicos, el sistema puede operar a voltajes de hasta 3 V, lo cual evidentemente permite lograr elevadas densidades de energía. Sin embargo, esto ocurre a expensas de perder densidad de potencia, pues la conductividad iónica es baja, tal y como se comentó anteriormente. No obstante, parte de esa pérdida de potencia se ve compensada por el mayor voltaje de la celda. Los electrolitos orgánicos más empleados son las sales de tetraalquil amonio por su buena solubilidad en disolventes orgánicos como el carbonato de polipropileno, el tetrahidrofurano o el acetonitrilo. El acetonitrilo es un disolvente ampliamente empleado en condensadores electroquímicos con electrolito orgánico, a pesar de su toxicidad, debido a que es el único que presenta una conductividad suficiente para garantizar un buen funcionamiento a baja temperatura.

Según el mecanismo de almacenamiento de energía eléctrica, los condensadores electroquímicos se pueden clasificar en:

- *Condensadores electroquímicos de doble capa (EDLC)*. Su funcionamiento se basa en la formación de una doble capa eléctrica. Al sumergir un electrodo en un electrolito y establecer una diferencia de potencial, tiene lugar un reagrupamiento de las cargas hacia la superficie del electrodo de signo opuesto, formándose así la doble capa eléctrica. Únicamente se producen atracciones electrostáticas entre los iones del electrolito y la superficie cargada del electrodo, es decir, no hay reacciones faradaicas entre el electrodo y el electrolito dentro del potencial de trabajo. En este caso, la capacidad (dQ/dV) es una constante y es independiente

del potencial. La formación de la doble capa tiene lugar en los dos electrodos, de modo que el sistema se puede considerar como el equivalente a dos condensadores convencionales conectados en serie.

- *Condensadores electroquímicos basados en procesos pseudocapacitivos.* Éstos surgen como consecuencia de la aparición de reacciones faradaicas en la superficie de los electrodos, que implican una transferencia de carga neta a través de la doble capa. La carga transferida en estas reacciones depende del potencial, lo que se traduce en una capacidad ($C = dQ/dV$) que también depende del potencial. Hay, por tanto, una capacidad debida a la doble capa y otra en paralelo debida a los procesos faradaicos, con lo que estos materiales presentan valores de capacidad superiores a los que corresponderían a su área superficial. A este grupo pertenecen dos tipos de materiales: óxidos de metales de transición y polímeros conductores.

Los óxidos de metales de transición más utilizados son RuO_2 (Zheng y col., 1995), IrO_2 (Hu y col., 2002), NiO_x (Nam y Kim, 2002) y MnO_2 (Pang y col., 2000). De todos ellos, el que mejores resultados ha proporcionado hasta el momento es el RuO_2 , con valores de capacidad específica de hasta $750 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ (Zheng y col., 1995). El mayor inconveniente que presentan estos materiales es su elevado coste.

En el caso de los polímeros conductores, el problema es su inestabilidad, ya que con el ciclado sufren procesos de hinchamiento y contracción. Entre los materiales poliméricos más empleados se encuentran los polipirroles, politiofenos y polianilinas (Rudge y col., 1994; Ghosh y Inganäs, 1999).

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, los materiales de carbono poroso con elevadas áreas superficiales se presentan como una buena opción para fabricar electrodos de EDLCs. Actualmente, los carbones activos son los más utilizados como material electroactivo en condensadores electroquímicos de doble capa, debido a su estabilidad

térmica y química en un amplio rango de temperaturas y pH, disponibilidad, fácil procesado y relativo bajo coste (Frackowiak y Beguin, 2001). Sin embargo, algunos estudios apuntan hacia la limitación del empleo de carbones activos en aplicaciones en las que se requieran altas densidades de potencia (Xing y col., 2006; Barbieri y col., 2005; Frackowiak y col., 2001), que, como se ha mencionado, son aplicaciones de gran importancia en el futuro. Se argumenta que los carbones activos deben su alta superficie a la presencia de una elevada proporción de microporos (< 2 nm) en los que se ve impedida o dificultada la rápida difusión de los iones del electrolito. Esta limitación es todavía mayor cuando se emplean electrolitos orgánicos, debido al mayor tamaño de los iones (Frackowiak y Béguin, 2001). Por tanto, se ha sugerido que no es suficiente con que los materiales de carbono poroso posean una elevada área superficial, sino que deben poseer además un tamaño de poro suficientemente grande y una buena conexión entre los poros que permitan la penetración del electrolito y el rápido movimiento de los iones. En este sentido, los materiales de carbono mesoporoso obtenidos mediante la técnica de nanomoldeo se presentan como una buena alternativa a los carbones activos. Estos materiales se caracterizan por poseer elevadas áreas superficiales y una porosidad compuesta casi exclusivamente por mesoporos (> 2 nm).

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos que ponen de manifiesto el buen comportamiento de los materiales de carbono mesoporoso como electrodos de EDLCs (Yoon y col., 2000; Zhou y col., 2003; Kodama y col., 2004; Liu y col., 2005; Vix-Guterl y col., 2004; Jurewicz y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2005; Centeno y col., 2005; Xing y col., 2006; Li y col., 2006). De hecho, en algunos de ellos (Liu y col., 2005; Xing y col., 2006), incluyen su comparación con los carbones activos y demuestran que los carbonos mesoporosos obtenidos por técnicas de nanomoldeo presentan un mejor comportamiento capacitivo que los carbones activos, especialmente para velocidades de barrido de potencial elevadas.

En los últimos años ha habido numerosos intentos de correlacionar las características texturales de los materiales de carbono poroso con su funcionamiento como electrodos de EDLCs (Shi, 1996; Qu y Shi, 1998; Emmenegger y col., 2003; Tamai y col., 2003; Wu y

col., 2006). Desafortunadamente, todavía existe mucha incertidumbre en torno a la correlación entre la capacidad específica en $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, obtenida experimentalmente, y la capacidad en $\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$ deducida teóricamente a partir de la superficie real y accesible del material que constituye el electrodo. Así, diversos autores han intentado sin éxito encontrar una relación lineal entre la capacidad específica y la superficie BET (Hisashi y col., 2003). En ciertos trabajos se indica que, en ocasiones, la superficie BET no refleja de forma precisa la superficie real del material, especialmente en el caso de los carbones microporosos (Kaneko e Ishii, 1992; Stoeckli y Centeno, 2005). Por el contrario, otros autores sugieren que no toda la superficie del material puede ser accesible a los iones del electrolito y que, para ello, se requiere un tamaño de poro suficientemente grande y una buena conectividad entre ellos (Frackowiak y Béguin, 2001; Zhou y col., 2003; Jurewicz y col., 2004). Todo esto pone de manifiesto la importancia de una detallada caracterización textural de los materiales, siendo especialmente relevante la determinación de la superficie específica mediante técnicas fiables.

En el capítulo anterior se presentó una nueva familia de carbones mesoporosos obtenidos mediante la técnica de nanomoldeo. Estos carbones se prepararon a partir del empleo como nanomolde de materiales de sílice mesoestructurada del tipo HMS. Las principales características de este tipo de materiales de carbono son: a) están constituidos por partículas submicrométricas ($< 250 \text{ nm}$), b) su porosidad estructural consiste casi exclusivamente en mesoporos de tamaño modulable entre 2.1 nm y 10.8 nm . Estas características estructurales hacen que este tipo de materiales de carbono mesoporoso sean, en principio, buenos candidatos para su empleo como electrodos en condensadores de doble capa eléctrica. Así mismo, estos materiales podrán ser útiles con el fin de investigar la relación entre las características texturales de los materiales de carbono y su funcionamiento electroquímico.

2.1.2. Objetivos

En concordancia con lo expuesto anteriormente, el **objetivo fundamental** de este trabajo es estudiar el comportamiento como electrodos de condensadores electroquímicos de los materiales de carbono mesoporoso preparados mediante la técnica de nanomoldeo, usando sílice mesoestructurada del tipo HMS como nanomolde.

Como **objetivos específicos** se plantean:

- a) Realizar una detallada caracterización textural de los materiales de carbono mesoporoso mediante el empleo de diferentes técnicas.
- b) Estudiar la influencia de las características texturales de estos materiales en su comportamiento como electrodos de condensadores electroquímicos, tanto en electrolitos acuosos como orgánicos.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1. Materiales de carbono

En el presente trabajo, se estudió el comportamiento como electrodos de EDLCs de dos tipos de materiales:

- Carbonos mesoporos nanomoldeados, sintetizados mediante la técnica de nanomoldeo o *template*, empleando como nanomolde materiales de sílice mesoestructurado del tipo HMS: C-X, C-50-X y C-50-AF/TMB (Ver Capítulo 1).
- Carbonos grafiticos nanomoldeados, obtenidos mediante la combinación de las técnicas de nanomoldeo y grafitización catalítica: CG1, CR-3Mn-500/900, CR-3Ni-600/900 (Ver Capítulo 3).

Una descripción detallada del procedimiento seguido para la preparación de las muestras de códigos C-X, C-50-X y C-50-AF/TMB aparece recogida en el Capítulo 1 de esta memoria. Para su empleo en EDLCs, las muestras así obtenidas fueron tratadas térmicamente en N₂ a 1000°C durante 11 horas, siguiendo una velocidad de calentamiento de 2°C·min⁻¹, con el fin de incrementar su conductividad eléctrica. Estudios previos realizados por Fuertes y col. (2004) ponen de manifiesto que este tratamiento térmico no afecta significativamente a las propiedades texturales (superficie específica, tamaño de poro) de los materiales. Estas muestras se denominaron añadiendo el sufijo -HT al código mencionado anteriormente.

El procedimiento seguido para la síntesis de las muestras CR-3Mn-500/900 y CR-3Ni-600/900 aparece recogido en el capítulo 3 de esta memoria.

La muestra CG-1 se obtuvo también mediante la combinación de las técnicas de nanomoldeo y grafitización catalítica. En este caso, se infiltró la porosidad de una sílice mesoestructurada HMS sintetizada a 50°C con alcohol furfurílico. Posteriormente, se permitió la polimerización del alcohol furfurílico, se carbonizó el nanocomposite formado en atmósfera de N₂ (500°C - 3°C·min⁻¹ - 2 h) y, finalmente, se eliminó el molde de sílice mediante tratamiento con HF. A continuación, se impregnó el *precarbono* obtenido con una disolución de nitrato de manganeso en etanol (3 mmol Mn·g⁻¹ C) y, posteriormente, se carbonizó en atmósfera de N₂ (900°C - 3°C·min⁻¹ - 3 h). Finalmente, se sumergió la muestra en HF con el fin de eliminar el metal.

Con el fin de determinar diferencias en el comportamiento de los carbonos mesoporosos nanomoldeados con respecto a otros materiales de carbono, se prepararon condensadores electroquímicos con cuatro carbonos activos comerciales: Super DLC-50 (Norit), Supra DLC-50 (Norit), PX-21 (Kansas Coke and Chemicals Company Ltd.) y M-30 (Osaka Gas Co.), y con un grafito comercial HSAG-300 (Timcal Ltd.).

2.2.2. Caracterización de los materiales

2.2.2.1. Caracterización textural

La caracterización textural de los materiales de carbono se realizó mediante técnicas estándar basadas en la adsorción física de N₂ a -196°C y en la calorimetría de inmersión.

Se ha puesto especial interés en la determinación de una manera fiable de la superficie específica de los materiales. Para ello, se analizaron las isotermas de adsorción mediante diferentes métodos:

- Método BET.
- Método DFT o de la teoría de la densidad funcional (S_{DFT}) (Ravikovitch y col., 2001), asumiendo poros cilíndricos.
- Comparación con la isoterma de un material de referencia, Vulcan 3G, que tiene un área superficial específica de 81 m²·g⁻¹ (Rouquerol y col., 2004).

La posible presencia de microporosidad se determinó mediante el análisis de los datos de la isoterma de adsorción de N₂ a presiones relativas bajas con ayuda de la ecuación de Dubinin y Radushkevich (Dubinin, 1989):

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{1}{\beta E_0} \right)^2 \cdot A^2 \quad [1]$$

Donde W [cm³·g⁻¹] representa el volumen llenado a la temperatura T [K] y presión relativa p/p₀, W₀ [cm³·g⁻¹] es el volumen total de microporos, β es el coeficiente de afinidad del adsorbato (0.33 para el N₂), E₀ [kJ·mol⁻¹] es la energía característica y A = RT ln (p₀/p) [kJ·mol⁻¹].

De esta forma, la representación de ln W frente a (A/β)² será una línea recta, cuya intersección con el eje de ordenadas corresponderá al valor de ln W₀ y de la pendiente se

obtendrá el valor de E_0 , parámetro relacionado con la anchura media de los microporos (L_0) (Stoeckli y Ballerini, 1991):

$$L_0 \text{ [nm]} = \frac{10.8}{E_0 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] - 11.4} \quad 0.4 < L_0 < 1.5 \text{ nm} \quad [2]$$

Si se asume que los microporos tienen forma de rendija, se puede relacionar el volumen de microporos y su anchura para estimar el área superficial de las paredes microporosas, S_{mic} , de la siguiente manera (Stoeckli, 1990):

$$S_{\text{mic}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}] = \frac{2000 \cdot W_0 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]}{L [\text{nm}]} \quad [3]$$

La superficie externa (no microporosa) fue estimada a partir de la comparación con la isoterma del material de referencia Vulcan 3G.

Los datos de superficie específica obtenidos fueron confirmados por calorimetría de inmersión en benceno (S_{benceno}) y disolución acuosa 0.4 M de fenol (S_{fenol}) a 20°C.

Como una consecuencia termodinámica de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, la entalpía de inmersión ($-\Delta H_i$) de un carbono microporoso en un líquido con el que no presenta interacciones específicas, como el benceno, depende de parámetros texturales del material de acuerdo con la ecuación (Bansal y col., 1988; Stoeckli, 1995):

$$-\Delta H_i = \frac{\beta \cdot E_0 \cdot W_0 \cdot \sqrt{\pi} \cdot (1 + \alpha \cdot T)}{2 \cdot V_m} - h_i \cdot S_e \quad [4]$$

Donde α [K^{-1}] es el coeficiente de expansión térmica del líquido, V_m [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] su volumen molar a la temperatura T (normalmente 20°C) y h_i [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$] la entalpía específica de mojado del área superficial externa, S_e [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]. El resto de parámetros tienen el significado explicado para la ecuación [1].

En el caso de inmersión en disoluciones acuosas de fenol, la adsorción se limita a la formación de una monocapa sobre la superficie del material, con lo que la ecuación [4] queda reducida a la siguiente expresión:

$$S \text{ [m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{]} = \frac{-\Delta H_i \text{ [J}\cdot\text{g}^{-1}\text{]}}{-h_i \text{ [J}\cdot\text{m}^{-2}\text{]}} \quad [5]$$

Donde $h_i = -0.109 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ para disolución acuosa 0.4 M de fenol (Stoeckli y col., 2001; Fernández y col., 2003). Por tanto, mediante la medida, rápida y sencilla, de la entalpía de inmersión del material en una disolución acuosa de fenol, se puede determinar directamente la superficie específica total del mismo.

Para inmersión en benceno, la ecuación [5] es aplicable si se trata de materiales de carbono no microporosos, siendo $h_i = -0.114 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, valor obtenido para negros de carbono grafitizados (Stoeckli, 1995; Denoyel y col., 1993).

2.2.2.2. Caracterización fisicoquímica

2.2.2.2.1. Análisis elemental

El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno de los diferentes materiales de carbono se determinó en un microanalizador *LECO CHN-932* mediante combustión de 1 mg de muestra a 1050°C. El carbono en estas condiciones forma CO_2 y el hidrógeno H_2O , de tal manera que se cuantifica cada uno de estos compuestos por su absorción en el infrarrojo. El nitrógeno forma distintos óxidos de nitrógeno (NO_x) que son reducidos con Cu a N_2 , cuantificándose esta especie con un detector de conductividad térmica (TCD).

2.2.2.2.2. Entalpía de inmersión en agua

Comparando la entalpía de inmersión en líquidos de diferente polaridad, se puede obtener información sobre la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la

superficie de los materiales de carbono. En el caso del agua, existe una interacción no específica C-H₂O, y una específica debida a la presencia de grupos oxigenados, por lo que el valor de entalpía de inmersión depende fuertemente de la presencia de los mismos. Por el contrario, la entalpía de inmersión en benceno es, en teoría, independiente de la existencia de dichos grupos. Por lo tanto, el calor de inmersión está relacionado no sólo con el área superficial accesible al líquido, sino también con las interacciones específicas, en caso de haberlas, entre la superficie del sólido y el líquido.

Empleando las entalpías de inmersión en benceno y agua, se puede estimar el número de posiciones hidrofílicas de acuerdo a la siguiente expresión, propuesta por Stoeckli (2002):

$$\text{Grupos hidrófilos [mmol}\cdot\text{g}^{-1}] = \frac{0.21 \Delta H_i(\text{C}_6\text{H}_6) - \Delta H_i(\text{H}_2\text{O})}{10 \text{ J}\cdot\text{mmol}^{-1}} \quad [6]$$

2.2.2.2.3. Desorción térmica programada (TPD)

La cantidad de oxígeno presente en los materiales de carbono fue obtenida mediante desorción térmica programada (TPD), a partir de la cantidad total de grupos superficiales que se desorben como CO y CO₂. Según diversos estudios, al tratar térmicamente en atmósfera inerte una muestra, algunos grupos funcionales oxigenados, tales como carboxilos, anhídridos y lactonas, se desorben como CO₂, mientras que los grupos hidroxilo, carbonilo y quinona se desorben como CO (Kinoshita, 1988; Otake y Jenkins, 1993). Así, las muestras se calentaron a 1050°C en flujo de Helio (30 ml·min⁻¹), siguiendo una velocidad de calentamiento de 10°C·min⁻¹. Las cantidades de CO y CO₂ desorbido se estimaron a partir del análisis de los gases de la corriente de salida por cromatografía de gases.

2.2.2.2.4. Conductividad eléctrica

Se midió la conductividad eléctrica de los carbonos mesoporosos tratados térmicamente a 1000°C siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3 de esta memoria.

2.2.2.3. Caracterización electroquímica

El comportamiento de los materiales de carbono mesoporoso como electrodos de EDLCs se estudió en condensadores de dos electrodos. Una representación esquemática del dispositivo empleado se muestra en la Figura 2.4. Los electrodos se componen, además del material activo (carbono poroso), de negro de carbono Super P (MMM) para aumentar la conductividad eléctrica del electrodo, y fluoruro de polivinilideno, PVDF (Fluka), como aglomerante. La proporción de los diferentes componentes dentro del electrodo es: i) para los carbonos mesoporosos nanomoldeados: 70% material activo:5% negro de carbono:25% PVDF; ii) para los carbonos mesoporosos grafiticos y los carbonos activos:75% material activo:5% negro de carbono:20% PVDF.

Como se puede observar, se varió la cantidad de aglomerante empleada en función del material de carbono empleado. Esto se debe a que los carbonos mesoporosos grafiticos y los carbonos activos aglomeran mejor que los carbonos mesoporosos nanomoldeados, con lo que se puede emplear una menor cantidad de aglomerante y asegurar la integridad y manejabilidad del electrodo.

Una vez preparada la mezcla, se prensó, obteniéndose dos pastillas de masa (8 - 12 mg) y espesor (0.05 - 0.07 cm) similar, con un diámetro de 8 mm. Estos electrodos se introdujeron en una celda de Teflón Swagelok, separándolos mediante fibra de vidrio Whatman.

Los colectores empleados fueron de acero inoxidable Hastelloy N125.

Como electrolitos se utilizaron disoluciones acuosas de H_2SO_4 2 M y KOH 6 M, y una disolución de tetraetilamoniotetrafluoroborato, TEABF_4 (Fluka), 1 M en acetonitrilo (AldraSORB, Sigma-Aldrich).

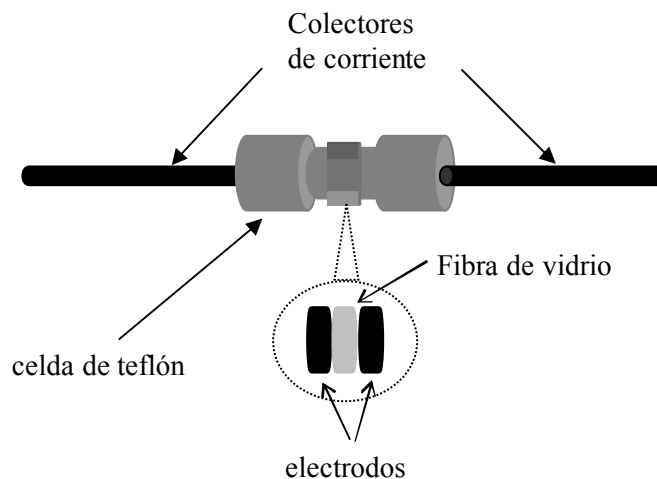


Figura 2.4. Representación esquemática del dispositivo experimental utilizado para estudiar el comportamiento como electrodos de EDLCs de los diferentes materiales de carbono.

La caracterización electroquímica fue llevada a cabo mediante voltametría cíclica con velocidades de barrido entre 1 y $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y ciclos galvanostáticos de carga/descarga a distintas densidades de corriente ($1 - 200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). La ventana de potencial empleada fue 0 - 0.8 V para electrolito acuoso y 0 - 2 V para electrolito orgánico. Las medidas fueron llevadas a cabo con un potenciostato-galvanostato AUTOLAB ECOCHEMIE PGSTAT30.

a) Voltametría cíclica

La capacidad del condensador en [F] se calculó a partir de los voltamogramas (Figura 2.5a) mediante la expresión: $C_{\text{electrodo}} = (q_a + |q_c|)/\Delta V$, donde q_a y q_c son los valores de carga anódica y catódica en los barridos positivo y negativo de la voltametría.

La capacidad específica en $[F \cdot g^{-1}]$ se calculó a partir de la masa activa del electrodo, escogiéndose a tal efecto el electrodo de menor masa, ya que es el que limita el comportamiento global del sistema.

Por su parte, la pendiente de V/I da una idea de la resistencia en serie equivalente (ESR) del condensador; cuanto más inclinada sea esa pendiente, más alejado está el sistema del comportamiento ideal de un condensador.

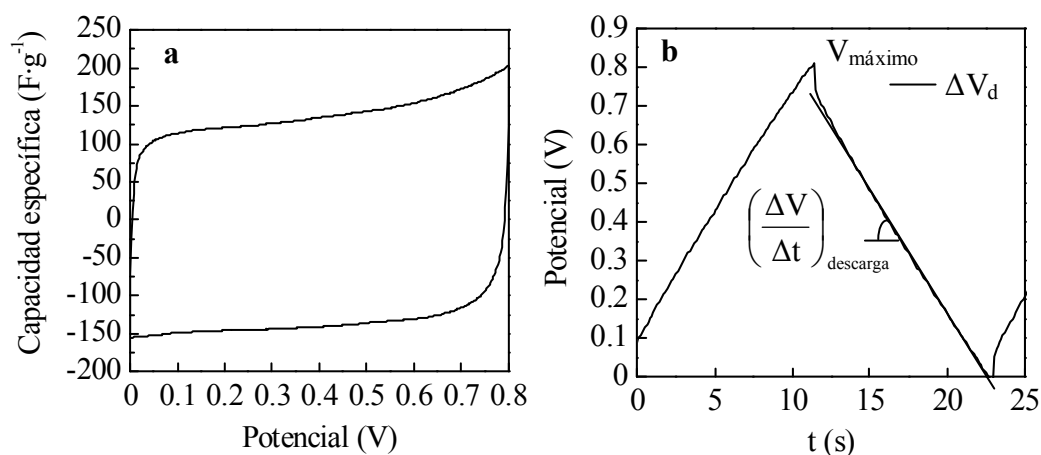


Figura 2.5. Voltamograma (a) y ciclos galvanostáticos de carga/descarga (b).

b) Ciclos galvanostáticos de carga/descarga

La capacidad del condensador en $[F]$ se determinó a partir de la pendiente en el tramo lineal de la representación gráfica del potencial frente al tiempo (Figura 2.5b) según la expresión: $C_{condensador} = I/pendiente$, donde I es la intensidad de corriente $[A]$ y la pendiente corresponde a $(\Delta V/\Delta t)_{descarga}$.

La capacidad de los electrodos se calculó de acuerdo a: $C_{electrodo} = 2 \cdot C_{condensador}$, ya que el condensador electroquímico compuesto por dos electrodos equivale al circuito eléctrico de dos condensadores conectados en serie.

La capacidad específica en $[F \cdot g^{-1}]$ se calculó a partir de la masa activa del electrodo.

También se obtuvo el tiempo de descarga, Δt_d [s], calculado como la diferencia entre el tiempo al que se alcanza potencial 0 en la descarga y el tiempo para el potencial de descarga (ΔV_d , [V]).

Para la obtención del diagrama de Ragone, la energía (W) se calculó de acuerdo a: $W [Wh] = (1/2) \cdot C_{\text{condensador}} \cdot (\Delta V_d)^2$ y la potencia (P): $P [W] = W/\Delta t_d$. Las densidades de energía $[Wh \cdot kg^{-1}]$ y potencia $[W \cdot kg^{-1}]$ fueron calculadas dividiendo W y P por la masa de carbono en el condensador.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. Propiedades texturales de los carbonos mesoporosos

El carácter mesoporoso de los carbonos obtenidos por nanomoldeo fue confirmado mediante el análisis de la isoterma de adsorción de N_2 a bajas presiones relativas con ayuda de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Ecuación [1]). En la Tabla 2.1 se recogen los valores de la energía característica, E_0 , de los diferentes carbonos mesoporosos obtenidos por nanomoldeo. Anchuras de microporo comprendidas entre 0.4 y 1.5 nm corresponden a valores de E_0 entre 35 y 17 $kJ \cdot mol^{-1}$. Por el contrario, valores de $E_0 < 16 kJ \cdot mol^{-1}$ excluyen la presencia de microporos clásicos (Stoeckli, 1995). Se puede observar que los carbonos presentan valores de $E_0 < 16 kJ \cdot mol^{-1}$, con lo que queda excluida la presencia de microporos clásicos. En el caso de las muestras C-90-HT, C-50-100-HT y C-50-120-HT, nos encontraríamos en una situación límite, pues el valor de E_0 es ligeramente superior a $16 kJ \cdot mol^{-1}$, con lo que habría una pequeña proporción de microporosidad, pero puede considerarse despreciable. En el caso de los carbonos grafiticos, el valor de E_0 se sitúa en torno a $19 kJ \cdot mol^{-1}$ (Tabla 2.1). En este caso, la contribución de la microporosidad a la porosidad total está alrededor del 45%, con una

anchura de microporo $L_0 \sim 1.4$ nm (Ecuación [2]). Para los carbones activos se obtienen valores de E_0 entre 17 y 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabla 2.1), lo que da lugar a anchuras de microporo L_0 entre 1.3 y 2 nm, confirmándose así su carácter altamente microporoso.

Las isothermas de adsorción de N_2 fueron analizadas mediante comparación con la isoterma de un material de referencia, Vulcan 3G. En la Figura 2.6 se muestran varios ejemplos correspondientes a algunos de los materiales estudiados. Esta técnica fue introducida por Gregg y Sing (1982). Posteriormente, Kaneko y col. (1992) y Setoyama y col. (1998) sugirieron que el área superficial total del material estudiado (S_{comp}) viene dada por el tramo lineal inicial de la gráfica, mientras que el tramo lineal final corresponde a la superficie externa, y su extrapolación conduce al volumen total de poros (micro y/o mesoporos) del carbono. Se puede apreciar en la Figura 2.6b que para la muestra C-50-120-HT hay una desviación de la linealidad al comienzo de la curva, lo que indica la presencia de microporosidad, hecho que concuerda con el valor de la energía característica obtenido mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich ($16.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Por el contrario, para los otros carbonos mesoporosos (Figuras 2.6a y 2.6c), la desviación de la linealidad se produce sólo para presiones relativas mayores de 0.07 - 0.1, lo que es debido a la condensación capilar en los mesoporos.

Tabla 2.1. Características texturales de los diferentes materiales de carbono.

Carbono	Tipo de material	E_0 (kJ·mol ⁻¹)	L_0 (nm)	S_{DET} (m ² ·g ⁻¹)	S_{comp} (m ² ·g ⁻¹)	S_{DET} (m ² ·g ⁻¹)	S_{fenol} (m ² ·g ⁻¹)	S_{benzeno} (m ² ·g ⁻¹)	S_{mic} (m ² ·g ⁻¹)	S_e (m ² ·g ⁻¹)	S (total)* (m ² ·g ⁻¹)
C-25-HT	Carbonos mesoporosos	13.7	--	2250	1048	1252	1102	1333	--	--	1184
C-50-HT		14.9	--	2340	1124	1132	1076	1492	--	--	1206
C-65-HT		14.7	--	2060	1586	1620	1381	--	--	--	1529
C-90-HT		16.5	--	1720	1448	1512	--	--	--	--	1480
C-50-90-HT		13.6	--	1500	1240	1415	1330	1119	--	--	1276
C-50-100-HT		16.7	--	1410	1114	1384	1266	1072	--	--	1209
C-50-120-HT		16.9	--	1330	1205	1369	1330	1098	--	--	1251
C-50-5/5-HT		15.7	--	1780	1477	1489	--	--	--	--	1483
C-50-3/7-HT		14.2	--	2060	1387	1267	--	1514	--	--	1389
CG-1		19.0	1.4	356	341	341	--	475	--	--	346
CR-3Mn-500/900	Carbonos grafiticos	19.4	1.4	335	--	405	276	--	--	--	313
CR-3Ni-600/900		18.9	1.4	846	792	968	1008	--	--	--	991
Super DL C-50		18.5	1.5	1718	989	1034	786	--	833	18	851
Supra DL C-50	Carbonos activos	19.5	1.3	2013	1032	1171	873	--	1038	11	1049
PX-21		17.5	~2.0	3400	1798	--	--	--	1166	104	1270
M-30		19.6	1.3	2353	1351	1421	1138	--	1050	50	1100
HSAG-300	Grafito comercial	16.4	--	340	315	--	331	329	--	--	329

*S (total) = (S_{DET}+S_{comp}+S_{fenol}+S_{benzeno})/4
Para los carbonos activos: S (total) = S_{mic} + S_e

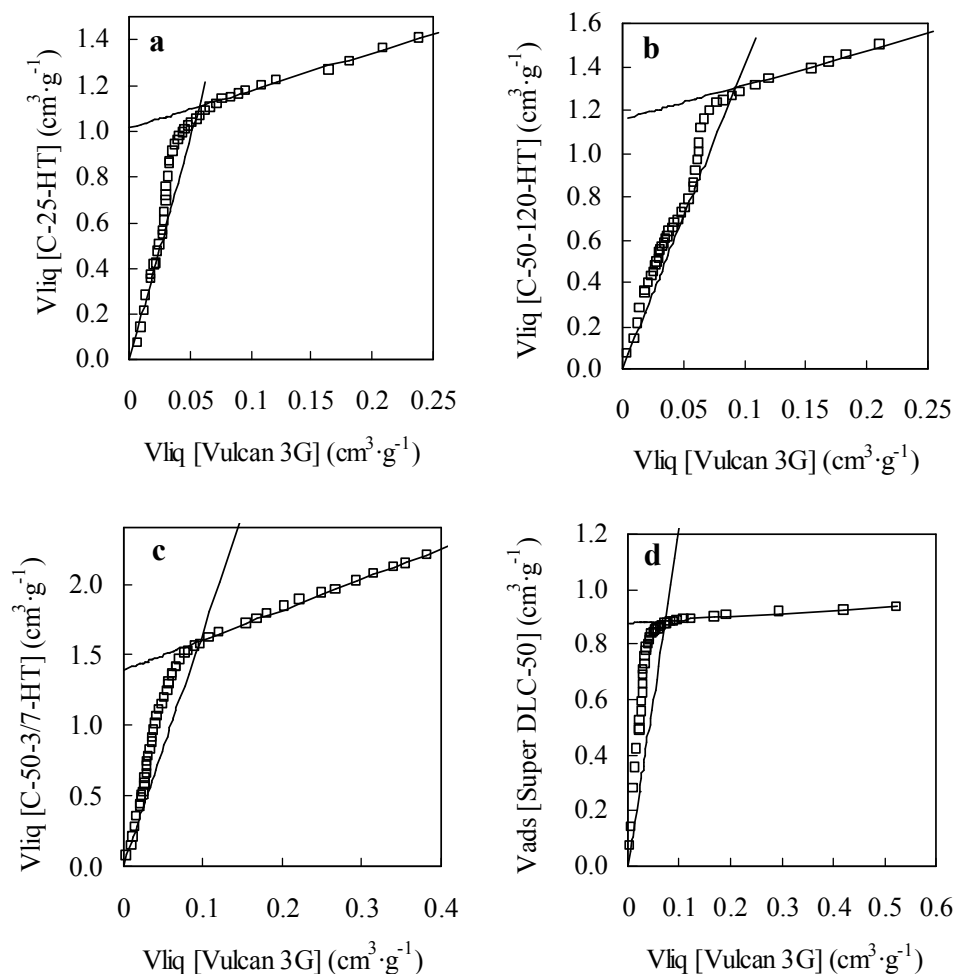


Figura 2.6. Gráficas de comparación de la isoterma de adsorción de N_2 de algunos de los materiales de carbono con la isoterma de Vulcan 3G: a) C-25-HT, b) C-50-120-HT, c) C-50-3/7- HT y d) Super DLC-50.

En la Tabla 2.1 se indican los valores de la superficie específica de los carbonos, obtenidos por diferentes métodos. Se puede observar que el análisis de la isoterma de adsorción de N_2 mediante el método DFT (S_{DFT}) y la comparación con la isoterma de referencia de Vulcan 3G (S_{comp}) conduce a valores de superficie específica entre 1000 y 1500 $m^2 \cdot g^{-1}$ para los carbonos mesoporosos. Estos valores concuerdan con los obtenidos mediante calorimetría de inmersión en benceno ($S_{benceno}$) y en disolución acuosa 0.4 M de

fenol (S_{fenol}). Por el contrario, la superficie específica equivalente BET (S_{BET}) no siempre concuerda con los valores obtenidos por los otros métodos y, en algunos casos, la ecuación BET conduce a valores muy superiores a los de la superficie específica real del material, especialmente en el caso de las muestras C-25-HT, C-50-HT y C-50-3/7-HT. Este hecho ya ha sido señalado por otros autores en relación a carbones activos con un elevado porcentaje de poros mayores de 1.5 nm (Kaneko e Ishii, 1992; Stoeckli y Centeno, 2005). De hecho, para todos los carbones activos estudiados en este trabajo, la ecuación BET conduce a una sobreestimación del área específica del material (Tabla 2.1). Véase, por ejemplo, el caso del carbón activo PX-21, donde la ecuación BET conduce a un valor casi 3 veces superior al estimado por otros métodos. Por el contrario, se ha observado que S_{BET} coincide con el resto de métodos cuando $S_{\text{BET}} < 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Y, así, para el grafito comercial HSAG-300 y los carbonos grafiticos, hay coincidencia entre todos los métodos.

El buen acuerdo entre los diferentes métodos, a excepción del método BET, permite estimar áreas superficiales específicas, S (total), calculada como $(S_{\text{DFT}} + S_{\text{comp}} + S_{\text{fenol}} + S_{\text{benceno}})/4$, para los carbonos mesoporosos, comprendidas entre 1200 y $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabla 2.1). En el caso de los carbones activos, S (total) se calculó como la suma de la superficie microporosa y la superficie externa, obtenida por el método α_s . Los valores de S (total) nos permiten afirmar que los carbonos mesoporosos poseen elevadas superficies específicas, superiores a la de la mayoría de los carbones activos comerciales y comparables a las de los denominados carbones “superactivados” (v.g. PX-21).

2.3.2. Composición química de los materiales de carbono

Diversos estudios recientes ponen de manifiesto la influencia de la química superficial sobre la capacidad de los materiales de carbono (Bleda-Martínez y col., 2005; Okajima y col., 2005; Hsieh y Teng, 2002; Nian y Teng, 2003; Chen y Teng, 2003). Con el fin de evaluar esta influencia, se determinó la composición elemental de las muestras,

así como la concentración de grupos funcionales presentes en la superficie por diferentes técnicas.

La composición elemental de los diferentes materiales de carbono se indica en la Tabla 2.2. Se puede observar como los materiales de carbono obtenidos mediante la técnica de nanomoldeo se componen fundamentalmente de carbono y contienen tan sólo una pequeña proporción de otros elementos.

Tabla 2.2. Composición elemental de los materiales de carbono.

Carbono	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Carbonos mesoporosos*	97.2 ± 0.3	0.61 ± 0.01	0.37 ± 0.04	0.08 ± 0.03	1.8 ± 0.5
CR-3Mn-500/900	95.35	0.49	0.63	0.02	2.74
CR-3Ni-600/900	94.75	0.96	0.75	0.04	3.40
Supra DLC-50	93.92	0.82	0.19	0.03	5.03
Super DLC-50	95.81	0.63	0.27	0.04	3.24
M-30	89.40	0.84	0.16	0.08	9.50
PX-21	82.75	1.32	0.16	0.06	15.7
HSAG-300	96.4	0.38	0.42	--	1.0

* Composición media de los carbonos mesoporosos

El análisis por calorimetría de inmersión en agua y en benceno de los materiales de carbono mesoporoso nanomoldeados y de los carbonos grafiticos nanomoldeados indica que la concentración de grupos funcionales en la superficie de los mismos está entre 1.14 y 1.78 mmol·g⁻¹. Por el contrario, los carbones activos tienen concentraciones de grupos superficiales de hasta 8 mmol·g⁻¹ (PX-21). Estos valores están en buen acuerdo con los obtenidos mediante desorción térmica programada (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Análisis por desorción térmica programada de los materiales de carbono.

Carbono	[CO] (meq·g ⁻¹)	[CO ₂] (meq·g ⁻¹)	[O] [*] (meq·g ⁻¹)
C-50-100-HT	0.83	0.14	1.11
CR-3Mn-500/900	0.91	0.41	1.73
Supra DLC-50	0.62	0.18	0.98
PX-21	3.30	1.40	6.10
M-30	1.22	0.84	2.90
HSAG300	0.65	0.38	1.41

$$^* [O] = 2 \cdot [CO_2] + [CO]$$

2.3.3. Comportamiento electroquímico

2.3.2.1. Electrolitos acuosos

2.3.2.1.1. Voltametría cíclica

Los voltamogramas de los EDLCs preparados con los carbonos mesoporosos en electrolito acuoso presentan la forma rectangular típica de un condensador ideal, como puede observarse en las Figuras 2.7 y 2.8. Es importante destacar la ausencia de picos correspondientes a procesos faradaicos, lo que indica que los carbonos mesoporosos estudiados tienen un comportamiento puramente capacitivo. La forma rectangular se mantuvo para velocidades de barrido de hasta 50 mV·s⁻¹ (Figuras 2.7b y 2.8b). En el caso de los carbonos activos Super DLC-50 y Supra DLC-50, también se conservó la forma rectangular para una velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹, como se puede apreciar en la Figura 2.9. Por el contrario, para el M-30 y el PX-21 se pierde la forma rectangular a altas velocidades de barrido (> 20 mV·s⁻¹) (Figura 2.9), lo que indica un aumento de la resistencia en serie equivalente (ESR) del electrodo, ocasionada por la dificultad de los iones de moverse a través la estructura porosa (Conway, 1999).

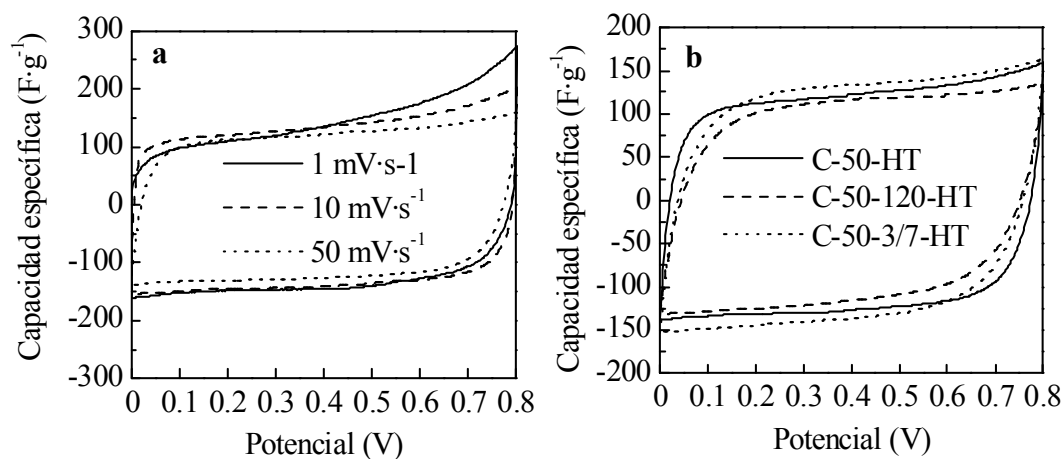


Figura 2.7. Voltamogramas en H_2SO_4 2 M de C-50-HT a diferentes velocidades de barrido (a) y diferentes carbonos mesoporosos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b).

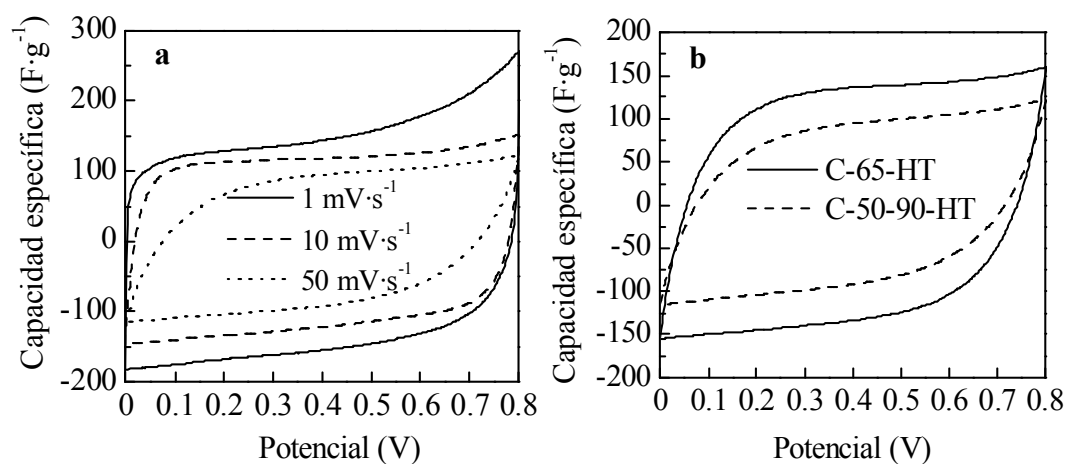


Figura 2.8. Voltamogramas en KOH 6 M de C-50-90-HT a diferentes velocidades de barrido (a) y diferentes carbonos mesoporosos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b).

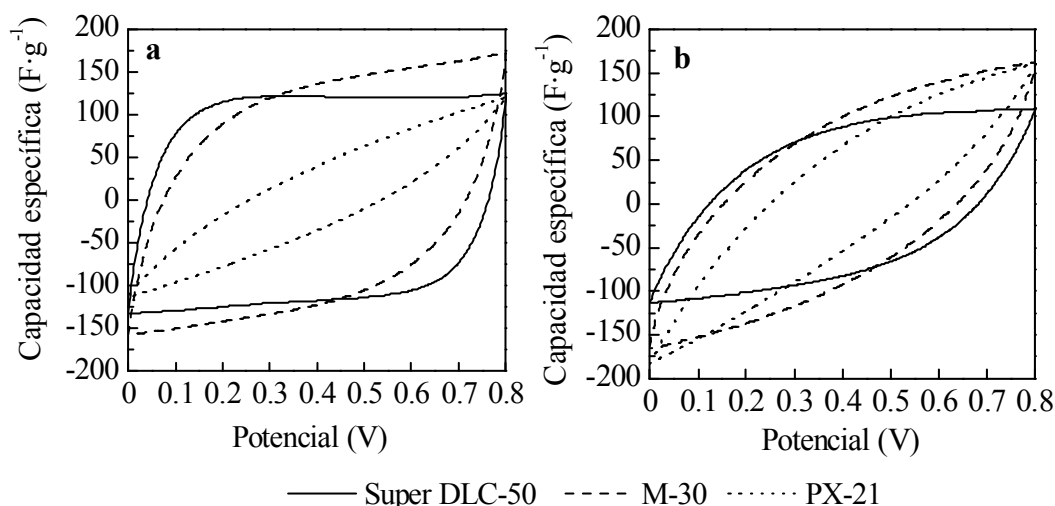


Figura 2.9. Voltamogramas en electrolito acuoso de diferentes carbonos activos a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) H_2SO_4 2 M y b) KOH 6 M.

En las Tablas 2.4 y 2.5 se recogen los valores de la capacidad específica a diferentes velocidades de barrido de los carbonos mesoporosos en disolución acuosa de H_2SO_4 2 M y KOH 6 M. Se han incluido además los valores correspondientes a los carbonos activos comerciales. En la Figura 2.10 se representa, para algunos de estos materiales, la variación con la velocidad de barrido de las capacidades específicas normalizadas, C/C_0 , siendo C_0 la capacidad específica a baja velocidad de barrido ($\sim 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Cabe destacar las elevadas capacidades específicas que presentan los carbonos mesoporosos para bajas velocidades de barrido, con valores comprendidos entre 160 y $220 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ en H_2SO_4 2 M, y $130\text{-}160 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ en KOH 6 M, valores comparables a los de algunos carbonos activos como el Super DLC-50 y el Supra DLC-50. Más importante aún es que, si bien la capacidad específica disminuye con la velocidad de barrido, lo hace de una manera gradual, situándose la reducción en torno al 30 % en H_2SO_4 2 M y al 40 % en KOH 6 M. Esta disminución se debe a que, al aumentar la velocidad de barrido, los iones sufren restricciones de movilidad en los poros más pequeños, por lo que la fracción de superficie accesible se reduce y esto se refleja en una disminución de la capacidad específica del condensador (Shi, 1996).

Tabla 2.4. Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, empleando como electrolito una disolución acuosa de H_2SO_4 2 M.

Carbono	Capacidad específica ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)					
	1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
C-25-HT	155	142	127	116	103	81
C-50-HT	138	153	143	135	126	116
C-65-HT	205	192	173	160	146	121
C-90-HT	162	154	138	127	115	95
C-50-90-HT	167	177	164	154	144	132
C-50-100-HT	159	160	147	137	127	114
C-50-120-HT	157	149	135	125	115	99
C-50-5/5-HT	171	156	139	125	109	80
C-50-3/7-HT	176	173	158	146	135	118
Super DLC-50	170	167	155	149	141	128
Supra DLC-50	174	169	158	152	143	129
PX-21	304	283	251	241	197	65
M-30	212	199	194	180	153	98

Tabla 2.5. Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, empleando como electrolito una disolución acuosa de KOH 6 M.

Carbono	Capacidad específica ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)					
	1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
C-25-HT	159	151	138	129	114	94
C-50-HT	134	131	120	113	99	84
C-65-HT	159	148	136	126	111	86
C-50-90-HT	149	138	123	113	96	74
C-50-100-HT	159	151	136	127	117	101
C-50-120-HT	149	141	129	121	100	76
Super DLC-50	165	151	138	128	114	83
PX-21	375	340	296	245	180	--
M-30	219	208	187	164	131	72

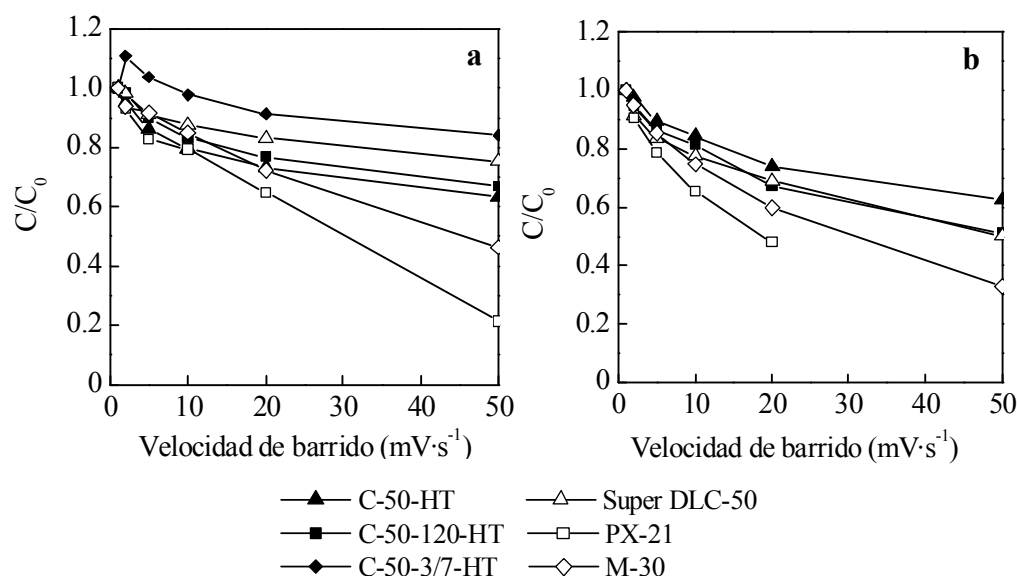


Figura 2.10. Variación de la capacidad específica normalizada con la velocidad de barrido en electrolito acuoso, para diferentes carbonos mesoporosos y carbonos activos comerciales. a) H_2SO_4 2 M y b) KOH 6 M.

2.3.2.1.2. Ciclos de carga/descarga galvanostática

Se va a comenzar analizando el comportamiento de los materiales estudiados en este capítulo a baja densidad de corriente para, posteriormente, extender el análisis a un rango más amplio de densidades de corriente.

De acuerdo a lo expuesto en la introducción, la capacidad específica de un electrodo de un EDLC debería ser proporcional a la superficie específica del material activo que lo compone. Sin embargo, si se representa la capacidad específica a baja densidad de corriente ($\sim 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), C_0 , (Tablas 2.6 y 2.7) frente a los valores de superficie específica BET se obtiene que la capacidad específica es independiente de la superficie para valores de $S_{\text{BET}} > 1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 2.11). Ello es debido a la discrepancia observada entre el valor de la superficie BET y la superficie real del material para ciertos materiales (Tabla 2.1). Por el contrario, si se representan los datos de capacidad específica a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ frente a los valores de superficie específica, S (total), se obtiene una

dependencia lineal, con una contribución entre 0.121 y $0.147 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ para los carbonos mesoporosos en electrolito H_2SO_4 2 M (Figura 2.11a), y entre 0.114 y $0.137 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ para KOH 6 M (Figura 2.11b). Ese valor está en buen acuerdo con el valor calculado para el grafito HSAG300 ($C_0 = 47 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) y con datos recogidos en la literatura (Kinoshita, 1988; Beck y Dolta, 2001). Por tanto, se puede asumir que la contribución de la superficie no microporosa a la capacidad de la doble capa está en torno a $0.134 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ para disoluciones de H_2SO_4 2 M y $0.123 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ para KOH 6 M , y se puede concluir que los meso y macroporos de los materiales de carbono se comportan como una superficie abierta en la formación de la doble capa. Esta correlación ha sido confirmada con datos de otros autores para materiales de carbono mesoporoso con tamaño de poro entre 3 y 4 nm , y superficies específicas BET de hasta $1300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Jurewicz y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2005).

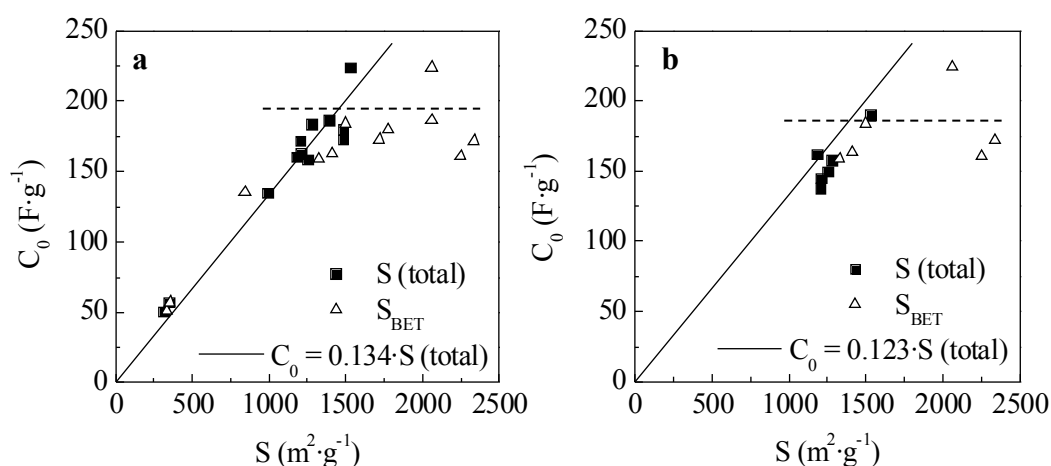


Figura 2.11. Variación de la capacidad específica a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, C_0 , con la superficie específica de los carbonos. a) Electrolito H_2SO_4 2 M y b) electrolito KOH 6 M .

Tabla 2.6. Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante ciclos galvanostáticos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente, empleando como electrolito una disolución acuosa de H_2SO_4 2 M.

Carbono	Capacidad específica ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	70 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
C-25-HT	161	138	121	109	93
C-50-HT	172	151	138	127	120
C-65-HT	224	198	175	158	124
C-90-HT	173	151	132	118	98
C-50-90-HT	184	165	150	142	130
C-50-100-HT	163	148	136	126	111
C-50-120-HT	159	138	126	117	106
C-50-5/5-HT	180	151	135	121	--
C-50-3/7-HT	187	164	144	132	110
Super DLC -50	149	136	129	124	120
Supra DLC -50	152	144	133	127	113
PX-21	314	282	245	171	--
M-30	204	186	173	146	--

Tabla 2.7. Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante ciclos galvanostáticos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente, empleando como electrolito una disolución acuosa de KOH 6 M.

Carbono	Capacidad específica ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	70 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
C-25-HT	162	150	135	117	96
C-50-HT	138	128	114	100	80
C-65-HT	190	178	160	137	112
C-50-90-HT	158	137	121	94	--
C-50-100-HT	145	136	125	111	98
C-50-120-HT	150	140	127	111	--
Super DLC-50	129	124	115	112	--
PX-21	--	340	327	304	--
M-30	245	231	207	148	--

En la Figura 2.11 aparecen también representados los valores correspondientes a los carbonos grafiticos: CG-1 ($C_0 = 57 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), CR-3Mn-500/900 ($C_0 = 51 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) y CR-3Ni-600/900 ($C_0 = 135 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$). Se observa la misma relación lineal que para los carbonos mesoporosos, lo que sugiere que la contribución de la superficie microporosa de los carbonos nanomoldeados a la capacidad específica C_0 no difiere de la de los meso y macroporos. Por otra parte, estos carbonos grafiticos poseen valores de conductividad eléctrica entre 4.4 y $8.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, los cuales son superiores a los de los carbonos mesoporosos ($1.8 - 3.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Sin embargo, poseen la misma capacidad por unidad de área que los carbonos mesoporosos. Esto sugiere que la conductividad eléctrica no juega un papel fundamental en la capacidad de almacenamiento de energía eléctrica de estos materiales, que viene determinada fundamentalmente por el área superficial que posean.

En la Figura 2.12 se representan los valores de C_0 frente a los de S (total) para los carbonos mesoporosos y para los carbones activos comerciales. Se puede apreciar que, para un mismo valor de área superficial, la capacidad específica de los carbones activos es superior a la de los carbonos mesoporosos. Esta desviación se atribuye a la existencia de fenómenos de pseudocapacitancia ocasionados por los grupos oxigenados presentes en la superficie de los carbones activos. En este sentido, Bleda-Martínez y col. (2005) observaron que los grupos superficiales que se desorben como CO en experimentos de desorción térmica programada contribuyen, probablemente como una pseudocapacitancia, a la capacidad a baja densidad de corriente. Recientemente Okajima y col. (2005) sugieren un aumento de la capacidad específica [$\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$] con el número de grupos funcionales oxigenados. Resultados similares se extraen de los datos de Hsieh y Teng (2002), Nian y Teng (2003) y Chen y Teng (2003). De estos estudios se deriva que ciertos grupos oxigenados presentes en la superficie de los carbones contribuyen a C_0 en la forma de una pseudocapacidad, que ha de sumarse a la capacidad de la doble capa asociada a la superficie de los materiales. Por tanto, la capacidad específica a baja densidad de corriente, C_0 , puede ser expresada como la suma de dos contribuciones:

$$C_0 = C_{\text{doblecapa eléctrica}} \cdot S_{\text{total}} + C_{\text{grupos-CO}} \cdot [\text{CO}] \quad [7]$$

De ahí que el carbón activo PX-21 (activado con KOH), con la mayor concentración de grupos oxigenados que se desorben como CO (Tabla 2.3), sea el que presente un mayor capacidad específica a bajas densidades de corriente. Por el contrario, el carbón activo Supra DLC-50, con un contenido de grupos que se desorben como CO más cercano a los carbonos mesoporosos (Tabla 2.3), presenta una capacidad específica similar a éstos.

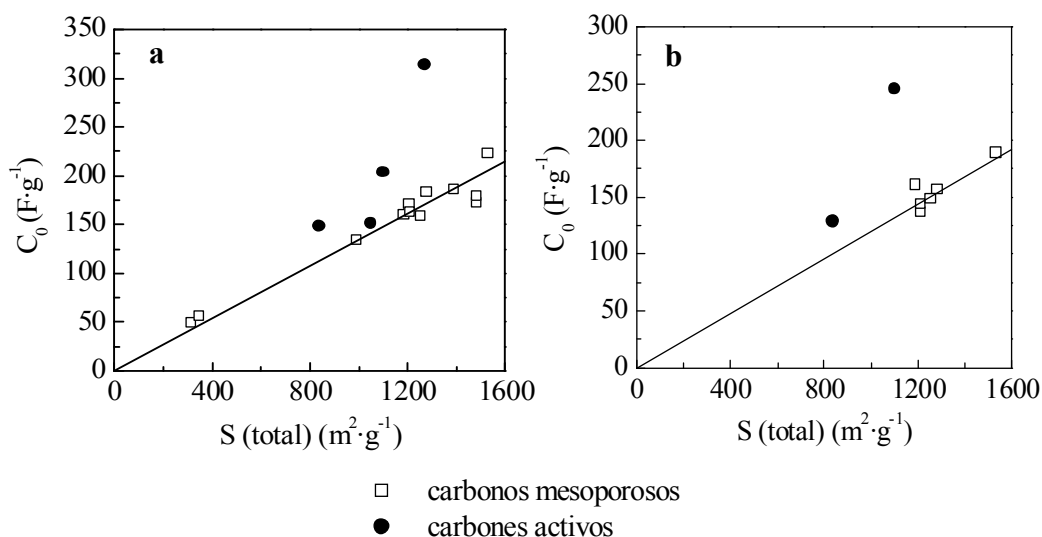


Figura 2.12. Variación de la capacidad específica con la superficie específica total de los carbonos mesoporosos y de los carbonos activos comerciales. a) Electrolito H₂SO₄ 2 M y b) electrolito KOH 6 M.

A partir de los datos recogidos en la literatura para diversos carbonos activos (Hsieh y Teng, 2002; Nian y Teng, 2003; Bleda-Martínez y col., 2005; Centeno y Stoeckli, 2006b) y de los datos de los carbonos mesoporosos aquí estudiados, en electrolito acuoso H₂SO₄, se obtiene una contribución de la superficie específica $C_{\text{doblecapacélica}} = 0.094 \pm 0.007 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$, mientras que la contribución asociada a los grupos oxigenados superficiales que se desorben como CO es $C_{\text{grupos-CO}} = 63 \pm 4 \text{ F} \cdot \text{meq}^{-1}$. De este modo, la ecuación [7] queda como:

$$C_0 [\text{F}\cdot\text{g}^{-1}] = (0.094 \pm 0.007) [\text{F}\cdot\text{m}^{-2}] \cdot S_{\text{total}} [\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}] + \\ + (63 \pm 4) [\text{F}\cdot\text{meq}^{-1}] \cdot [\text{CO}] [\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}] \quad [8]$$

Ha de mencionarse que los grupos superficiales que generan CO en experimentos de TPD y que contribuyen de una manera significativa a C_0 , ocupan solamente una pequeña fracción de la superficie total de los materiales de carbono. Así, asumiendo que una molécula de CO desorbida tiene un área superficial de 0.083 nm^2 (equivalente a $50 \text{ m}^2\cdot\text{meq}^{-1}$), la contribución de los grupos que se desorben como CO es de $1.3 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$. Por tanto, en el caso de los carbonos mesoporosos, para los que se obtiene una capacidad media de $0.134 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$, los grupos que se desorben como CO ocupan el 4 % de la superficie. En el caso del carbón activo PX-21, que tiene un contenido en oxígeno del 15 %, esos grupos que contribuyen a C_0 ocupan aproximadamente el 13 % del área superficial de los microporos.

A partir de estos resultados se puede afirmar que los carbonos mesoporosos aquí estudiados se comportan, en medio acuoso, fundamentalmente como condensadores electroquímicos de doble capa, debido a la práctica ausencia de grupos funcionales en su superficie (los contenidos totales en oxígeno y nitrógeno están en torno al 2 y 0.4 % respectivamente). De ahí que, aunque estos materiales presenten áreas superficiales superiores a las de muchos carbones activos, debido a la pequeña contribución de pseudocapacitancia de los grupos funcionales superficiales, su capacidad específica sea menor.

Es interesante mencionar que, para los carbonos mesoporos, la capacidad específica medida a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (C_0) varía linealmente con la entalpía de inmersión en benceno a 20°C , $-\Delta_f H[\text{C}_6\text{H}_6]$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$), siendo la pendiente de $1.16 \text{ F}\cdot\text{J}^{-1}$ (Figura 2.13). Esta clara correlación no es sorprendente si se tiene en cuenta que ambas son propiedades que dependen de la superficie de los materiales. Se ha observado una correlación similar en el caso de carbones microporosos (Centeno y Stoeckli, 2006a). Esta correlación nos proporcionará un medio de estimar la capacidad específica C_0 de un material desconocido

de una manera rápida, sencilla y fiable, a partir de la medida de su entalpía de inmersión en benceno.

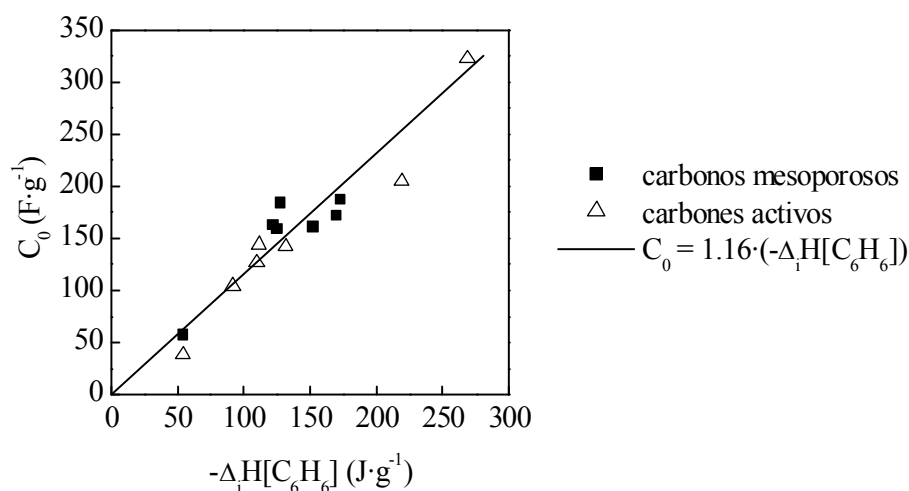


Figura 2.13. Correlación empírica entre la capacidad específica a $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, C_0 , y la entalpía de inmersión en benceno a 20°C , $-\Delta_i H[C_6H_6]$.

Los ciclos galvanostáticos de carga/descarga de los EDLCs preparados con los carbonos mesoporosos presentan la forma triangular clásica de un condensador de doble capa eléctrica, incluso a densidades de corriente elevadas ($200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) (Figura 2.14a). Es decir que, al aplicar una intensidad de corriente constante, la diferencia de potencial a través de los electrodos cambia de manera lineal con el tiempo. El mismo comportamiento se observa para los carbonos activos Super DLC-50 y Supra DLC-50, al igual que ocurría en las voltametrías cíclicas. Sin embargo, para el PX-21 y el M-30, se pierde la forma debido a una elevada ESR del electrodo (Figura 2.14b).

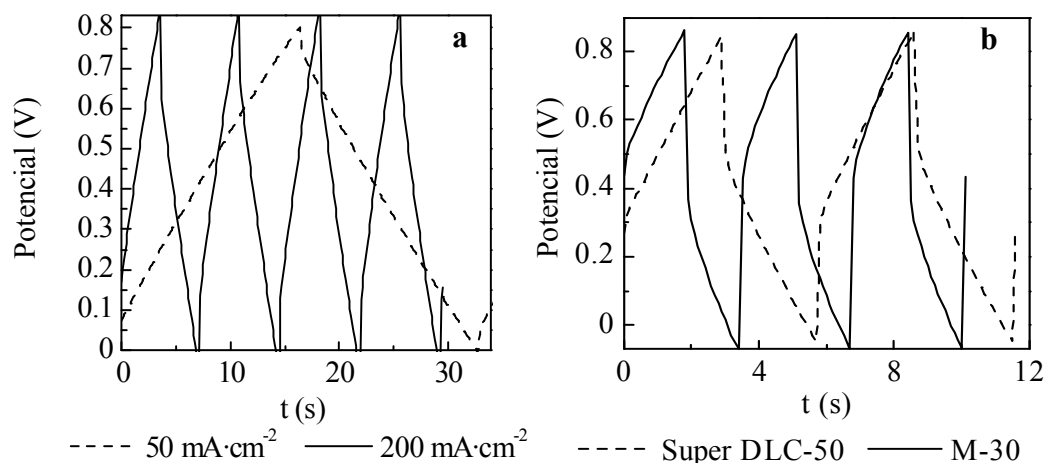


Figura 2.14. Ciclos de carga-descarga galvanostática de C-50-HT a diferentes densidades de corriente (a), y Super DLC-50 y M-30 a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b). Electrolito: H_2SO_4 2 M.

En las Tablas 2.6 y 2.7 se recogen los valores de la capacidad específica a diferentes densidades de corriente de los diferentes materiales de carbono en disolución acuosa de H_2SO_4 2 M y de KOH 6 M. Se puede observar el elevado valor que presenta la capacidad específica de los carbonos mesoporosos para bajas densidades de corriente, con valores comprendidos entre 160 y $220 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ en H_2SO_4 2 M y 140 - $190 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ en KOH 6 M. Estos valores son comparables a los de algunos carbonos activos, como el Super DLC-50 y el Supra DLC-50. Sin embargo, otros carbonos activos como el M-30 y el PX-21, presentan valores de la capacidad específica mayores que los de los carbonos mesoporosos. Esto se debe, como se explicó con anterioridad, a la abundante presencia de grupos oxigenados en la superficie de estos carbonos, lo que da lugar a fenómenos de pseudocapacitancia, que se suman al fenómeno puramente capacitivo de la doble capa eléctrica. Sin embargo, a altas densidades de corriente su comportamiento es peor. Así, si se representa la evolución de la capacidad específica normalizada (C/C_0) con la densidad de corriente, se puede observar que en el caso del PX-21 y del M-30, este parámetro experimenta una caída brusca para densidades de corriente $> 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 2.15). Algunos autores atribuyen este hecho a que los grupos oxigenados existentes en su superficie, especialmente los grupos de tipo ácido, reducen la movilidad de los iones de electrolitos

acuados (Hsieh y Teng, 2002; Nian y Teng, 2003). En este sentido, Centeno y Stoeckli (2006b) mostraron que, en carbones altamente activados, la movilidad de las especies iónicas depende en cierta medida del tamaño de poro, pero es la gran cantidad de grupos que se desorben como CO_2 (grupos de tipo ácido, fundamentalmente) la que tiene un efecto predominante en la velocidad de descarga de estos materiales. Así, por ejemplo, para el carbón activo PX-21, con una anchura media de microporo de ~ 2.0 nm y un contenido en oxígeno superficial de $8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, la capacidad específica experimenta una fuerte caída al aumentar la densidad de corriente. Por el contrario, en el caso del carbón activo Supra DLC-50, con una anchura media de microporo de 1.3 nm y un contenido en oxígeno de $0.98 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, la caída que experimenta la capacidad específica con la densidad de corriente es similar a la de los carbonos mesoporosos. A la vista de estos resultados, el mejor comportamiento de los materiales de carbono mesoporoso a elevadas densidades de corriente no debe atribuirse únicamente a diferencias en las propiedades texturales, sino también a un menor contenido en grupos superficiales oxigenados ($\sim 1.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Si se compara el valor que presenta la capacidad específica (Tablas 2.6 y 2.7) o la evolución que experimenta la capacidad específica con la densidad de corriente (Figura 2.15) para los carbonos mesoporosos unimodales con diferente tamaño de poro, no se aprecia una influencia significativa del tamaño de poro. Así, por ejemplo, C-50-90-HT, con un tamaño de poro de 3.5 nm, presenta una capacidad específica superior a C-50-120-HT, que posee un tamaño de poro de 6.4 nm. A la vista de estos resultados, se puede concluir que el tamaño de los mesoporos (2 – 7 nm) es lo suficientemente grande como para permitir la rápida difusión de los iones de electrolitos acuados dentro del material de carbono, incluso a altas densidades de corriente. Más aún, el comportamiento capacitivo de los carbones activos Super DLC-50 y Supra DLC-50 (con bajo contenido en oxígeno) pone de manifiesto que, en el caso de electrolitos acuados, un tamaño de poro superior a 1.3 nm es suficiente para asegurar la penetración y rápida difusión del electrolito a través de la estructura porosa del material de carbono. Así mismo, tampoco se aprecia una mejora de la accesibilidad en el caso de los carbonos bimodales, como han descrito anteriormente algunos autores (Fuentes y col., 2004). Esto

puede deberse al hecho de que el tamaño de poro del primer sistema de poros es ya de por sí lo suficientemente grande como para permitir el acceso. Por tanto, en este tipo de carbonos, la capacidad específica viene determinada fundamentalmente por la superficie específica del material.

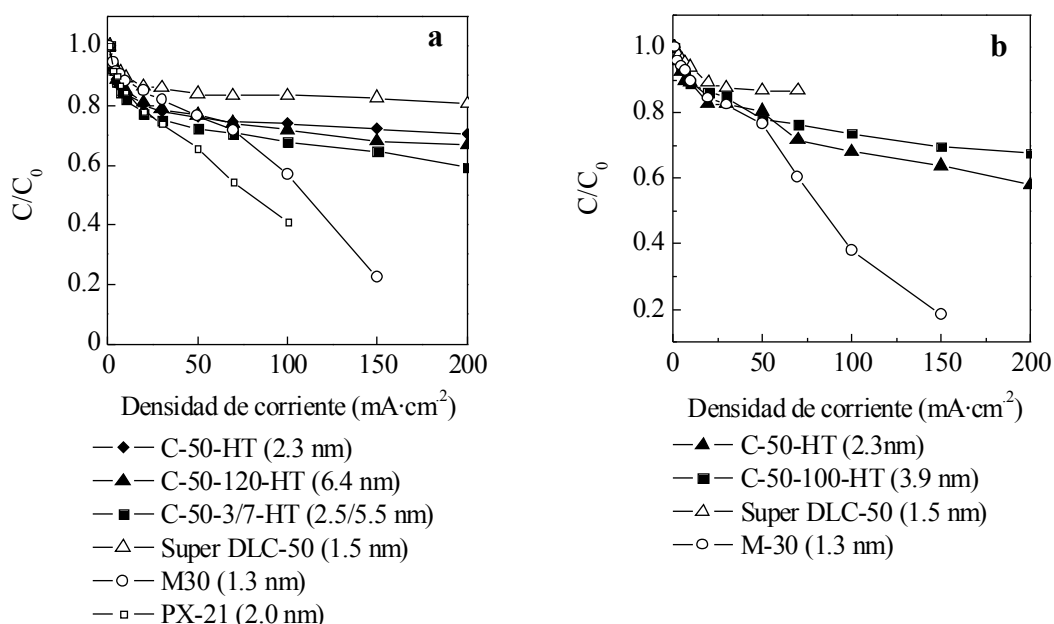


Figura 2.15. Variación de la capacidad específica normalizada con la densidad de corriente en electrolito acuoso, para diferentes carbonos mesoporosos y carbonos activos comerciales. a) H_2SO_4 2 M y b) KOH 6 M.

En la Figura 2.16 se muestran los diagramas de Ragone de algunos de los materiales ensayados en electrolito H_2SO_4 2 M y KOH 6 M. En él se representa, en escala logarítmica, la densidad de potencia [$\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$] frente a la densidad de energía [$\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$] del EDLC, calculadas ambas a partir de los ensayos galvanostáticos. Las curvas presentan la forma típica de gancho, es decir, a medida que aumenta la densidad de potencia hay una disminución de la densidad de energía. Se obtuvieron densidades máximas de energía entre 3 y 5 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (12 - 29 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$) y densidades máximas de potencia entre 600 y 2600 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (0.12 - 1.8 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) para los carbonos mesoporosos. En el caso de los

carbones activos, los valores se situaron en 3 - 6 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (12 - 13 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$) y 600 - 1600 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (0.06 - 1.1 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) en H_2SO_4 2 M. En el caso de electrolito KOH 6 M, el diagrama de Ragone es similar al obtenido para H_2SO_4 2 M, con densidades de energía entre 3.5 y 4.6 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (15.5 - 26.4 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$) y densidades de potencia entre 870 y 1200 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (0.1 - 0.3 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) para los carbones mesoporosos. A la vista de las curvas de Ragone, los carbones mesoporosos resultan ser tan sólo algo superiores a los carbones activos en aplicaciones de alta potencia. Si bien los carbones mesoporosos superan a los carbones activos con un elevado contenido en grupos oxigenados que se desorben como CO_2 (M-30 y PX-21) debido a la reducción de movilidad que sufre el electrolito a elevadas densidades de corriente por la presencia de esos grupos ácidos, su comportamiento es similar al de los carbones activos con un contenido similar en grupos oxigenados (Super DLC-50 y Supra DLC-50).

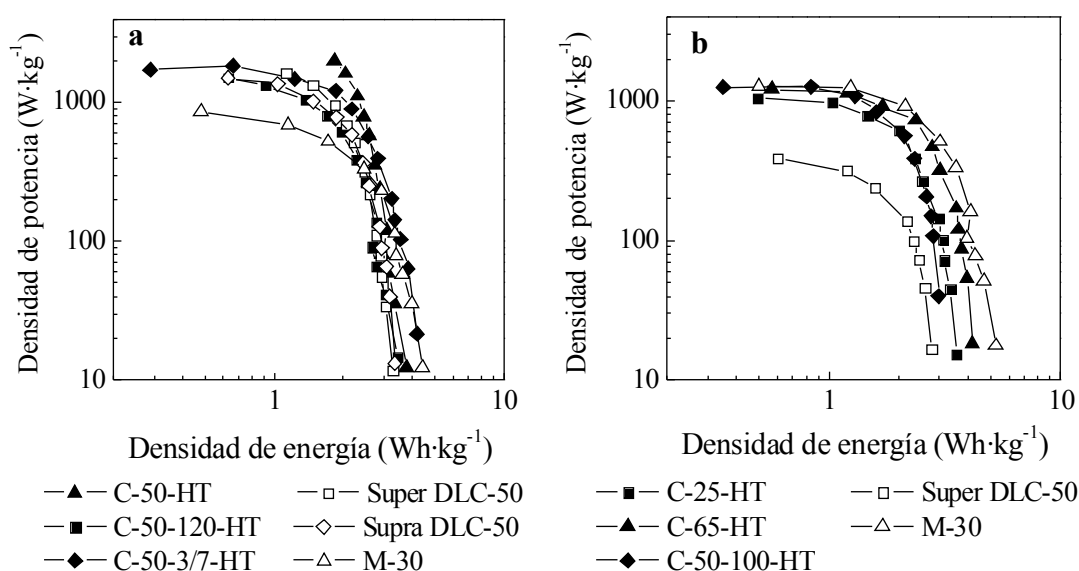


Figura 2.16. Diagrama de Ragone de carbones mesoporosos y carbones activos comerciales en electrolito acuoso. a) H_2SO_4 2 M y b) KOH 6 M.

2.3.2.2. Electrolito orgánico

2.3.2.2.1. Voltametría cíclica

Al igual que en el caso de los electrolitos acuosos, los voltamogramas de los EDLCs preparados con los carbonos mesoporosos en electrolito orgánico (TEABF_4 1 M en acetonitrilo) presentan la forma rectangular típica de un EDLC, lo que indica una rápida propagación de la carga (Figura 2.17a). Además, conservan dicha forma para velocidades de barrido elevadas, tal y como se puede apreciar en las curvas de capacidad específica frente a voltaje representadas en la Figura 2.17b. Por el contrario, en el caso de los carbonos activos, se pierde la forma rectangular para velocidades de barrido mayores de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, incluso para el Super DLC-50 y Supra DLC-50 (Figura 2.18). Esto sugiere que, a elevadas velocidades de barrido, la movilidad de los iones orgánicos a través de la estructura porosa de los carbonos activos se ve limitada.

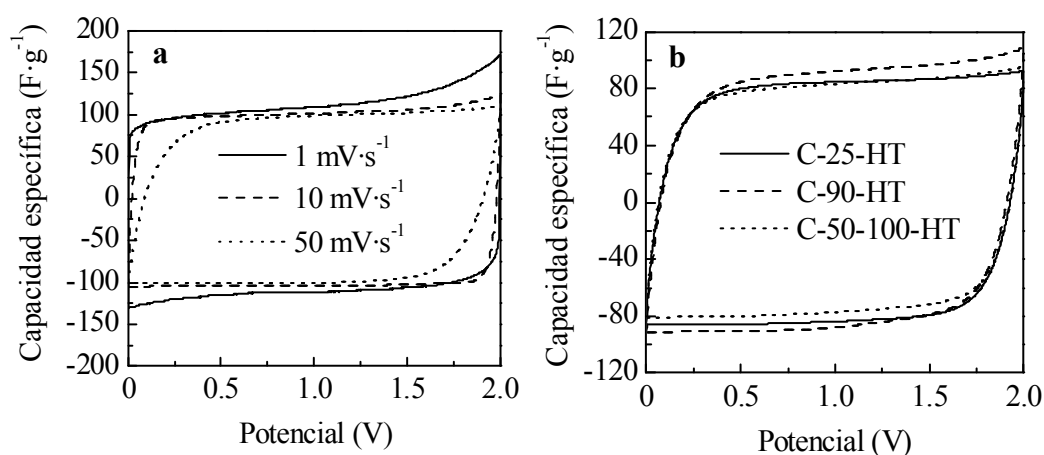


Figura 2.17. Voltamogramas en electrolito orgánico de C-65-HT a diferentes velocidades de barrido (a), y diferentes carbonos mesoporosos a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b).

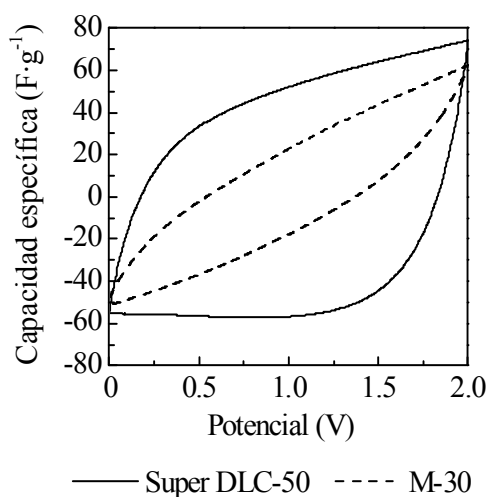


Figura 2.18. Voltamogramas en electrolito orgánico de diferentes carbones activos a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

En la Tabla 2.8 se indican los valores de la capacidad específica a diferentes velocidades de barrido de los diferentes materiales de carbono en disolución orgánica de TEABF_4 1M en acetonitrilo. En la Figura 2.19 se representa la modificación del parámetro C/C_0 con la velocidad de barrido para alguno de estos materiales. Es importante destacar que el descenso de la capacidad específica normalizada con la velocidad de barrido, se sitúa en torno al 20 % para los carbones mesoporosos, mientras que en el caso de los carbones activos es del 30 - 50 %. Esta variación sugiere que, en los carbones mesoporosos, el electrolito orgánico posee una mayor movilidad que en los carbones activos.

Tabla 2.8. Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido, empleando como electrolito una disolución de TEABF₄ 1M en acetonitrilo.

Carbono	Capacidad específica (F·g ⁻¹)					
	1 mV·s ⁻¹	2 mV·s ⁻¹	5 mV·s ⁻¹	10 mV·s ⁻¹	20 mV·s ⁻¹	50 mV·s ⁻¹
C-25-HT	95	91	89	85	81	75
C-65-HT	111	108	103	100	96	87
C-90-HT	--	102	98	95	89	80
C-50-90-HT	--	--	--	96	93	88
C-50-100-HT	--	--	83	81	78	72
Super DLC-50	70	68	65	61	55	44
Supra DLC-50	102	98	93	89	83	70
M-30	125	123	118	110	98	66
PX-21	130	119	108	98	84	58

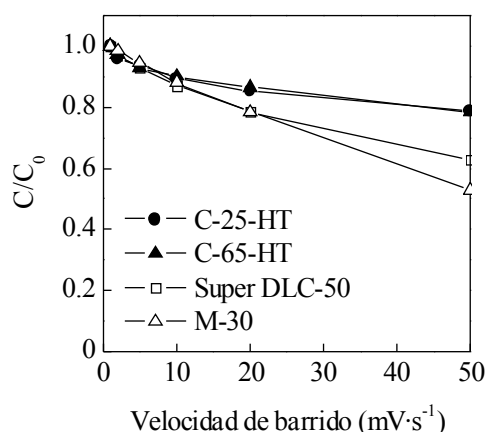


Figura 2.19. Variación de la capacidad específica normalizada con la velocidad de barrido en electrolito TEABF₄ 1M en acetonitrilo, para diferentes carbonos mesoporosos y carbonos activos comerciales.

2.3.2.2.2. Ciclos de carga/descarga galvanostática

Del mismo modo que ocurría con el empleo de electrolitos acuosos, la capacidad específica a baja densidad de corriente ($\sim 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), C_0 , (Tabla 2.9) aumenta

linealmente con la superficie específica del material, S (total), si bien en este caso la contribución de la superficie mesoporosa a la capacidad de la doble capa está en torno a $0.07 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ (Figura 2.20a). Este valor resulta considerablemente inferior al obtenido en electrolitos acuosos ($\sim 0.13 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$). La correlación ha sido confirmada con datos de otros autores, al igual que en el caso del electrolito acuoso (Jurewicz y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2005) (Figura 2.20b). Esa reducción de la capacidad específica puede deberse a una peor accesibilidad del electrolito orgánico a los poros debido a su mayor tamaño (Frackowiak y Béguin, 2001). No obstante, habría que tener en cuenta otros factores como la mojabilidad, la afinidad por la solución del electrolito, las propiedades conductoras, así como las propiedades intrínsecas de los propios electrodos.

Tabla 2.9. Capacidad específica de los diferentes materiales de carbono determinada mediante ciclos galvanostáticos de carga/descarga a diferentes densidades de corriente, empleando como electrolito una disolución de TEABF₄ 1M en acetonitrilo.

Carbono	Capacidad específica ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	70 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
C-25-HT	87	87	86	85	80
C-65-HT	108	103	101	98	83
C-90-HT	--	87	88	90	77
C-50-90-HT	89	86	88	89	86
C-50-100-HT	81	76	79	78	69
Super DLC-50	63	60	54	44	--
Supra DLC-50	96	92	85	68	--
M-30	128	124	117	89	--
PX-21	132	117	105	74	--

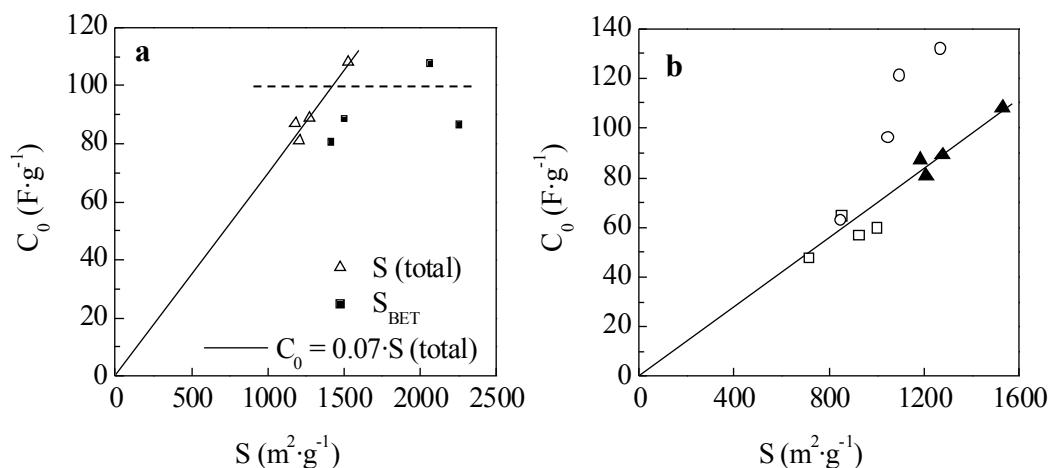


Figura 2.20. Variación de la capacidad específica a $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, C_0 , con la superficie específica de a) los carbonos mesoporosos, b) los carbonos mesoporosos (\blacktriangle), carbonos activos (\circ) y materiales de carbono mesoporoso recogidos en la bibliografía (\square) (Jurewicz y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2004; Vix-Guterl y col., 2005). Electrolito: TEABF₄ 1M en acetonitrilo.

Puesto que los carbonos mesoporosos tienen una distribución de tamaños de poro centrada en el rango de los mesoporos, deberían presentar, para un mismo valor de superficie específica, valores de C_0 superiores a los de los carbonos activos, cuyas distribuciones de tamaño de poro se encuentran en el rango de los microporos. Esto podría ser confirmado si se compara con el carbón activo Super DLC-50, que presentan una capacidad específica C_0 de $63 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabla 2.9), y tiene una distribución de tamaños de poro en torno a 1.5 nm (Tabla 2.1). Sin embargo, en la Figura 2.20b se puede observar que los carbonos activos Supra DLC-50, M-30 y PX-21 presentan un valor de capacidad específica considerablemente superior a los carbonos mesoporosos, a pesar de tener una distribución de tamaños de poro en torno a 1.3 nm para los dos primeros y 2.0 nm para el último (Tabla 2.1). En este sentido, recientemente Centeno y Stoeckli (2006c) han mostrado, mediante calorimetría de inmersión en el electrolito TEABF₄ 1M en acetonitrilo y en benceno, que los poros con tamaños por encima de 0.8 – 0.9 nm son accesibles al electrolito orgánico. No obstante, los poros menores de 1 nm serían accesibles a una única molécula orgánica, lo que no permitiría la formación de la doble

capa. Además, la movilidad de los iones se verá reducida en los microporos con un tamaño próximo a 1 nm, lo que implicaría una menor capacidad y densidad energética cuando la densidad de corriente aplicada aumenta. Se repite, por tanto, el comportamiento observado con electrolitos acuosos. Esto sugiere que también en medio orgánico la presencia de grupos oxigenados puede dar lugar a fenómenos de pseudocapacidad. No obstante, en este caso la influencia no es tan acusada como cuando se emplean electrolitos en disolución acuosa. Así, la diferencia en los valores de C_0 de PX-21 y M-30 es 10 veces inferior en electrolito orgánico que en electrolito acuoso. En este sentido, si se representan los parámetros C_0/S_{total} vs. $[\text{CO}]/S_{\text{total}}$ para los materiales aquí estudiados, así como para diversos carbones activos citados en la bibliografía (Centeno y col., 2007), se obtiene una contribución de la superficie específica $C_{\text{doblecapielétrica}} = 0.077 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$, mientras que la contribución asociada a los grupos oxigenados que se desorben como CO es $C_{\text{grupos-CO}} = 9.3 \text{ F}\cdot\text{meq}^{-1}$. De este modo, la capacidad específica a baja densidad de corriente de los materiales de carbono, en electrolito TEABF₄ 1M en acetonitrilo, se puede expresar como:

$$C_0 [\text{F}\cdot\text{g}^{-1}] = 0.077 [\text{F}\cdot\text{m}^{-2}] \cdot S_{\text{total}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}] + 9.3 [\text{F}\cdot\text{meq}^{-1}] \cdot [\text{CO}] [\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}] \quad [9]$$

Si se compara el valor de $C_{\text{grupos-CO}}$ en medio orgánico ($9.3 \text{ F}\cdot\text{meq}^{-1}$) con el obtenido en medio acuoso ($63 \text{ F}\cdot\text{meq}^{-1}$), se aprecia una clara reducción de la contribución asociada a los grupos-CO.

En la Figura 2.21a se muestran los ciclos galvanostáticos de carga/descarga de los materiales de carbono mesoporoso en el electrolito orgánico para diferentes densidades de corriente. Éstos presentan la forma triangular clásica de un EDLC, incluso a densidades de corriente elevadas. Por el contrario, en el caso de los carbones activos, no se conserva la forma triangular para elevadas densidades de corriente (Figura 2.21b). De hecho, en el caso de PX-21 y M-30 no es posible realizar medidas más allá de una densidad de corriente de 70 y 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente, debido a la elevada caída de potencial (ESR) que se registra.

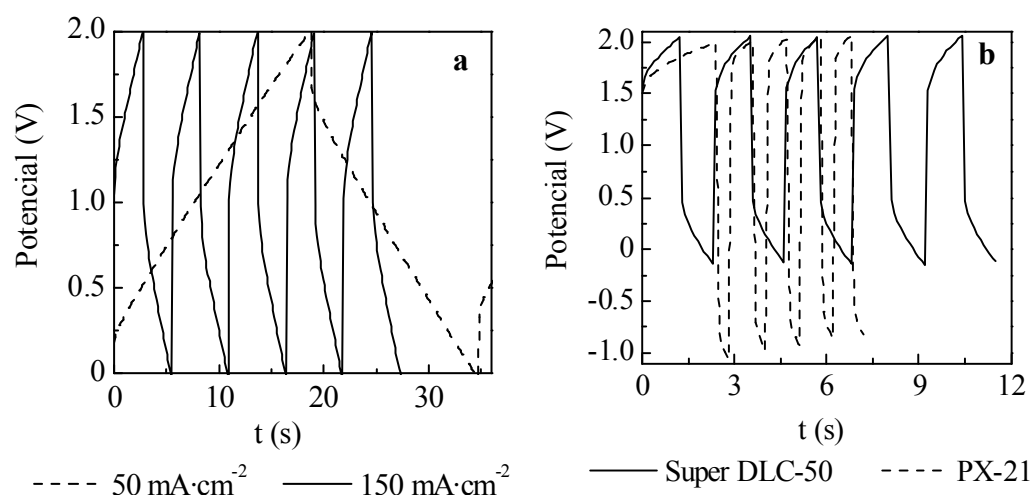


Figura 2.21. Ciclos de carga-descarga galvanostática en electrolito orgánico de C-90-HT a diferentes densidades de corriente (a) y Super DLC-50 y M-30 a $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b).

El empleo del electrolito orgánico TEABF_4 1 M en acetonitrilo conduce a valores de la capacidad específica considerablemente menores que los que se obtienen con electrolitos acuosos, superando raramente los $100 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para una densidad de corriente de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tabla 2.9). Al igual que con el empleo de electrolitos acuosos, en el caso de los carbonos mesoporosos no se aprecia una influencia significativa del tamaño de poro sobre la capacidad específica, que viene determinada fundamentalmente por la superficie específica del material.

En la Figura 2.22 se representa la variación de la capacidad específica normalizada con la densidad de corriente para diferentes materiales de carbono. En el caso de los carbonos mesoporosos, no se ha encontrado una influencia del tamaño de poro en su comportamiento a elevadas densidades de corriente, al igual que ocurría en el electrolito acuoso. Sin embargo, si se compara su comportamiento con el de los carbonos activos, se observa que los carbonos mesoporos experimentan una reducción de la capacidad específica con el aumento de la densidad de corriente inferior a la de los carbonos activos, incluso a la de los de bajo contenido en oxígeno (Super DLC-50 y Supra DLC-50). Esto sugiere que la movilidad de los iones orgánicos a altas densidades de corriente se ve

dificultada en los microporos. Por otra parte, el hecho de que la reducción de la capacidad específica en el caso de los carbones activos con un alto contenido en grupos oxigenados que se desorben como CO_2 (v.g. M-30 y PX-21) sea superior a la de los de bajo contenido en grupos- CO_2 , sugiere que, al igual que ocurría en electrolitos acuosos, los grupos superficiales que se desorben como CO_2 influyen en la velocidad de descarga de estos materiales en medio orgánico.

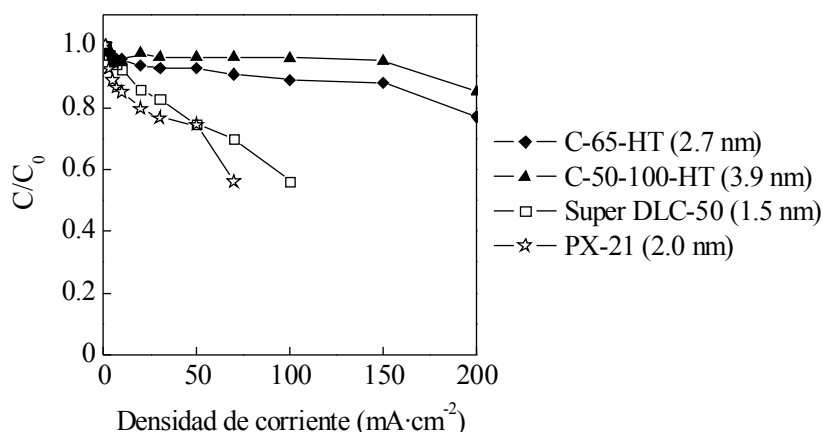


Figura 2.22. Variación de la capacidad específica normalizada con la densidad de corriente en electrolito TEABF_4 1M en acetonitrilo, para diferentes carbones mesoporosos y carbones activos comerciales.

En la Figura 2.23 se muestra el diagrama de Ragone en electrolito acuoso y en electrolito orgánico de algunos de los materiales ensayados. Como se comentó en la introducción, el uso del electrolito orgánico permite almacenar una mayor cantidad de energía, debido a que ésta aumenta con el cuadrado del voltaje de trabajo. Sin embargo, esto ocurre a expensas de perder densidad de potencia por el aumento de la ESR. No obstante, parte de esa pérdida de potencia se ve compensada por el mayor voltaje de la celda, como puede apreciarse en la Figura 2.23. Con el empleo de un electrolito orgánico, se obtuvieron densidades de energía entre 11 y 15 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (41 - 150 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$) y densidades de potencia entre 2700 y 6900 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (0.5 - 4 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) para los carbones mesoporosos. Se puede observar en el diagrama de Ragone que, para una misma densidad de energía, la

densidad de potencia de los carbonos mesoporosos aquí estudiados es considerablemente superior a la obtenida con los carbonos activos, especialmente a densidades de corriente elevadas, debido a una menor ESR derivada de una estructura porosa accesible y bien comunicada. Por tanto, el empleo de carbonos mesoporosos en EDLC con electrolito orgánico supone una ventaja en aplicaciones de alta potencia frente al uso de los carbonos activos comerciales. Ha de mencionarse que no se ha encontrado una relación clara entre la potencia suministrada y el tamaño de poro de los carbonos mesoporosos. Así, por ejemplo, C-25-HT presenta un mejor comportamiento como electrodo de EDLC que C-65-HT a pesar de poseer un tamaño de poro menor. Este mismo comportamiento se observa en el caso de los electrolitos acuosos.

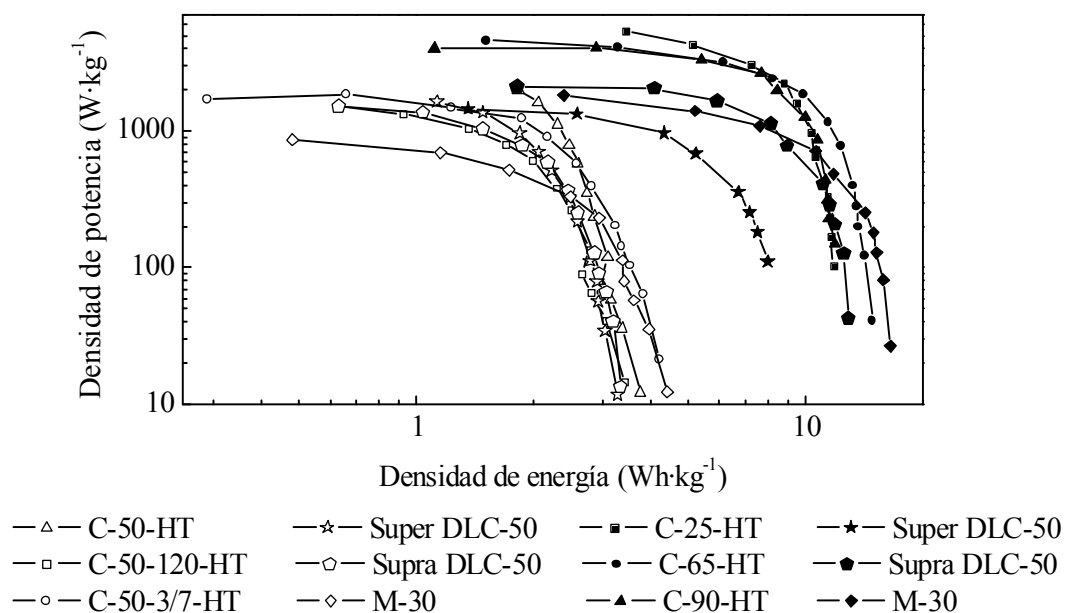


Figura 2.23. Diagrama de Ragone de carbonos mesoporosos y de carbonos activos comerciales en electrolito acuoso H_2SO_4 2 M (símbolos blancos) y en electrolito orgánico TEABF_4 1M en acetonitrilo (símbolos negros).

2.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas de los resultados anteriormente presentados son las siguientes:

- Los materiales de carbono mesoporoso estudiados se comportan fundamentalmente como condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica, sin apenas contribuciones de pseudocapacitancia. Las capacidades específicas medias se sitúan en torno a 0.134 y $0.123 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ para electrolitos acuosos H_2SO_4 2 M y KOH 6 M respectivamente, y $0.07 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ para electrolito orgánico TEABF_4 1 M en acetonitrilo.
- En el caso de los materiales de carbono mesoporoso, la acumulación de carga tiene lugar a través de un fenómeno puramente capacitivo debido a la práctica ausencia de grupos funcionales en la superficie.
- A partir del área superficial real de los materiales de carbono mesoporoso se puede predecir de forma bastante fiable su capacidad específica a baja densidad de corriente. La evaluación de dicha área superficial debe realizarse mediante la combinación de diferentes técnicas y no debe limitarse al cálculo de la superficie específica BET, ya que este valor puede conducir a conclusiones erróneas.
- Los materiales de carbono mesoporoso presentan superficies específicas totales de hasta $1500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Este valor ha sido obtenido mediante la combinación de diferentes técnicas (adsorción de N_2 y calorimetría de inmersión). A partir de este dato, los valores máximos de la capacidad específica estimados a bajas densidades de corriente se sitúan en torno a $200 - 220 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ en electrolito acuoso y $100 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ en electrolito orgánico.
- No se aprecia una influencia significativa del tamaño de poro sobre la capacidad específica de los materiales de carbono mesoporoso unimodales, de modo que ésta viene determinada fundamentalmente por su superficie

específica. Así mismo, se ha comprobado que el empleo de carbones mesoporosos con una porosidad bimodal no mejora su comportamiento como electrodos de condensador.

- Los materiales de carbono mesoporoso presentan, a elevadas densidades de corriente, un mejor comportamiento como electrodos de condensador que los carbones activos aquí estudiados. Este mayor rendimiento no se debe atribuir exclusivamente a sus propiedades texturales, sino que este hecho será también consecuencia del menor contenido total en oxígeno que presentan estos materiales ($\sim 2\%$) con respecto a los carbones activos. Esto da lugar a que los carbones mesoporosos presenten una elevada eficacia como electrodos de EDLCs a altas densidades de corriente en electrolito acuoso. La situación es similar cuando se emplea un electrolito orgánico.
- No se ha encontrado una relación clara entre la potencia suministrada y el tamaño de poro de los materiales de carbono mesoporoso.

2.5. REFERENCIAS

Bansal, R.C.; Donnet, J.B.; Stoeckli, F.; *Active carbon*. New York, Marcel Dekker, 1988.

Barbieri, O.; Hahn M.; Herzog, A.; Kötz, R. *Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors*. Carbon, vol. 43, 1303-10, 2005.

Bleda-Martínez, M.J.; Maciá-Agulló, J.A.; Lozano-Castelló, D.; Morallón, E.; Carzorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials*. Carbon, vol. 43, 2677-84, 2005.

Centeno, T.A.; Stoeckli, F. *On the specific double layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties*. J. Power Sources, vol. 154, 314-20, 2006a.

Centeno, T.A.; Stoeckli, F. *The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons*. Electrochim. Acta, vol. 52, 560-6, 2006b.

Centeno, T.A.; Stoeckli, F. *Structural and chemical characterization of carbons used as supercapacitors, recent advances in supercapacitors*. Transworld Research Network, V. Gupta Editor, Kerala, 2006c.

Centeno, T.A.; Hahn, M.; Fernández, J.A.; Kötz, R.; Stoeckli, F. *Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes*. Electrochem. Commun, vol. 9, 1242-6, 2007.

Cheng, P.Z.; Teng, H. *Electrochemical responses from surface oxides present on HNO₃-treated carbons*. Carbon, vol. 41, 2057-2063, 2003.

Conway, B.E. *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic, New York, 1999.

Denoyel, R.; Fernández-Colinas, J.; Grillet, Y.; Rouquerol, J. *Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data*. Langmuir, vol. 9, 515-8, 1993.

Dubinin, M. M; *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption and microporous structures*. Carbon, vol. 27, 457-67, 1989.

Emmenegger, Ch.; Mauron, Ph.; Sudan, P.; Wenger, P.; Hermann, V.; Gallay, R.; Zuttel, A. *Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials*. J. Power Sources, vol. 124, 321-9, 2003.

Endo, M.; Takeda, T.; Kim, Y.J.; Koshiba, K.; Ishii, K. *High power electric double-layer capacitor (EDLC) from operating principle to pore size control in advanced activated carbons*. Carbon Sci., vol. 1, 117-28, 2001.

Fernández, E.; Hugy-Cleary, D.; López-Ramón, M.V.; Stoeckli, F. *Adsorption of phenol from dilute and concentrated aqueous solutions by activated carbons*. Langmuir, vol. 19, 9719-23, 2003.

Fuertes, A.B.; Picó, F.; Rojo, J.M. *Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons*. Journal of Power Sources, vol. 133, 329-336, 2004.

Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon, vol. 39, 937-50, 2001.

Ghosh, S.; Inganäs, O. *Conducting Polymer Hydrogels as 3D Electrodes: Applications for Supercapacitors*. Adv. Mater., vol. 11, 1214-8, 1999.

Hsieh, C-T.; Teng, H. *Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics*. Carbon, vol. 40, 667-74, 2002.

Hu, C-C.; Huang, Y. H.; Chang, K. H. *Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors*. J. Power Sources, vol. 108, 117-27, 2002.

Jurewicz, K.; Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Saadallah, S.; Reda, M.; Parmentier, J.; Patarin, J.; Béguin, F. *Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure*. J. Phys. and Chem. Solids, 65, 287-293, 2004.

Kaneko, K.; Ishii, C.; Ruike, M.; Kuwabara, H. *Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons*. Carbon, vol. 30, 1075-88, 1992.

Kaneko, K.; Ishii, C. *Superhigh surface area determination of microporous solids*. Coll. Surf., vol. 67, 203-212, 1992.

Kinoshita, K. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. John Wiley, New York, 1988.

Kodama, M.; Yamashita, J.; Soneda, Y.; Hatori, H.; Nishimura, S.; Kamegawa, K. *Structural characterization and electric double layer capacitance of template carbons*. Mat. Sci. Eng. B, vol. 108, 156-61, 2004.

Kötz, R.; Carlen, M. *Principles and applications of electrochemical capacitors*. Electrochim. Acta, vol. 45, 2483-98, 2000.

Li, L.; Song, H.; Chen, X. *Pore characteristics and electrochemical performance of ordered mesoporous carbons for electric double layer capacitors*. Electrochim. Acta, vol. 51, 5715-20, 2006.

Liu, H.Y.; Wang, K.P.; Teng, H. *A simplified preparation of mesoporous carbon and the examination of the carbon accessibility for electric double layer formation*. Carbon, vol. 43, 559-66, 2005.

Nam, K.W.; Kim, K.B. *A study of the preparation of NiO_x electrode via electrochemical route for supercapacitor. Applications and their charge storage mechanism*. J. Electrochem. Soc., vol 149, A346, 2002.

Nian, Y-R.; Teng, H. *Influence of surface oxides on the impedance behaviour of carbon-based electrochemical capacitors*. J. Electroanal. Chem., vol. 540, 119-27, 2003.

Osaka, T.; Liu, X.; Nojima, M.; Momma, T. *Batteries and Energy Conversion - An Electrochemical Double layer Capacitor Using an Activated Carbon Electrode with Gel Electrolyte Binder*. J. Electrochem. Soc., vol. 146, 1724-9, 1999.

Otake, Y.; Jenkins, R.G. *Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment*. Carbon, vol. 31, 109-12, 1993.

Pang, S.C.; Anderson, M.A.; Chapman, T.W. *Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide*. J. Electrochem. Soc., vol. 147, 444-50, 2000.

Pang, S.C.; Anderson, M.A. *Novel electrode materials for electrochemical capacitors: Part II. Material characterization of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide thin films*. J. Mater. Res., vol. 15, 2096-106.

Qu, D.; Shi, H. *Studies of activated carbons used in double-layer capacitors*. J. Power Sources, vol. 74, 99-107, 1998.

Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. *Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms*. Coll. Surf. A, vol. 187-188, 11-21, 2001.

Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, Ph.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. In: *Traité d'analyse et caractérisation-texture des matériaux pulvérulents*. Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1-24, 2004.

Rudge, A.; Davey, J.; Raistrick, J.; Gottesfeld, S.; Ferraris, J. P. *Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors*. J. Power Sources, vol. 47, 89-107, 1994.

Setoyama, N.; Suzuki, T.; Kaneko, K. *Simulation study of the relationship between a high-resolution α_s -plot and the pore size distribution for activated carbons*. Carbon, vol. 36, 1459-67, 1998.

Shi, H. *Activated carbons and double layer capacitance*. Electrochim. Acta, vol. 41, 1633-9, 1996.

Stoeckli, F. *Microporous carbon and their characterization: The present state of the art*. Carbon, vol. 28, 1-6, 1990.

Stoeckli, F.; Ballerini, L. *Evolution of microporosity during activation of carbon*. Fuel, vol. 70, 557-9, 1991.

Stoeckli, F. *Porosity in carbons. Characterization and applications*. In: Patrick, J., editor. London: Arnold, 1995.

Stoeckli, F.; López-Ramón, M.V.; Moreno-Castilla, C. *Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, by Activated Carbons, Described by the Dubinin-Astakhov Equation*. Langmuir, vol. 17, 3301-6, 2001.

Stoeckli, F. *Water adsorption in activated carbons of various degrees of oxidation described by the Dubinin equation*. Carbon, vol. 40, 969-971, 2002.

Stoeckli, F.; Centeno, T.A. *On the determination of surface areas in activated carbons*. Carbon, vol. 43, 1184-90, 2005.

Tamai, H.; Kouzu, M.; Morita, M.; Yasuda, H. *Highly mesoporous carbon electrodes for electric double-layer capacitors*. Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 6, A214-A217, 2003.

Vix-Guterl, C.; Saadallah, S.; Jurewicz, K.; Frackowiak, E.; Reda, M.; Parmentier, J.; Patarin, J.; Béguin, F. *Supercapacitor electrodes from ordered porous carbon material obtained by templating procedure*. Mat. Sci. Eng. B, vol. 108, 148-55, 2004.

Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Friebe, M.; Parmentier, J.; Béguin, F. *Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials*. Carbon, vol. 43, 1293-302, 2005.

Wu, F-C.; Tseng, R-L; Hu, C-C.; Wang, C-C. *The capacitive characteristics of activated carbons-comparisons of the activation methods on the pore structure and effects of the*

pore structure and electrolyte on the capacitive performance. J. Power Sources 2006, In Press.

Yoon, S.; Lee, J. ; Hyeon, T. ; Oh, M.S.J. *Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon.* J. Electrochem. Soc., vol. 147, 2507-2512, 2000.

Zheng, J.P.; Cygan, P.J.; Jow, T.R.J. *Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors.* J. Electrochem. Soc., vol. 142, 2699-704, 1995.

Zhou, H.; Zhu, S.; Hibino, M.; Honma, I. *Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon.* J. Power Sources, vol. 122, 219-223, 2003.

Xing, W.; Qiao, S.Z.; Ding, R.G.; Li, F.; Lu, G.Q.; Yan, Z. F.; Cheng, H. M. *Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons.* Carbon, vol. 44, 216-24, 2006.

CAPÍTULO 3. GRAFITIZACIÓN CATALÍTICA DE CARBONOS MESOPOROSOS OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE NANOMOLDEO

3.1. INTRODUCCIÓN

La preparación de carbonos mesoporosos empleando sílice mesoporosa como nanomolde, ha suscitado un gran interés (Ryoo y col., 1999; Jun y col., 2000; Kim y Pinnavaia, 2001; Álvarez y Fuertes, 2004; Fuertes, 2004; Lee y col., 2004). Ello es debido a que estos carbonos porosos presentan grandes expectativas en relación con ciertas aplicaciones emergentes, tal y como se mencionó en el Capítulo 1 de la presente memoria. Algunas de estas aplicaciones están relacionadas con procesos de adsorción o catálisis en los que están implicadas moléculas grandes, o también con el almacenamiento de energía eléctrica en condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica. Así mismo, ha generado una considerable atención el empleo de estos materiales como soportes de electrocatalizadores en pilas de combustible. En este caso, se requiere que el carbono posea, además de una porosidad accesible y una elevada superficie específica, una estructura cristalina que dé lugar a una buena conductividad eléctrica. Los carbones activos clásicos o los carbonos porosos obtenidos por técnicas de nanomoldeo tienen una estructura amorfa y, en consecuencia, una baja conductividad eléctrica. Por tanto, estos materiales no son adecuados como soportes de electrocatalizadores. En la actualidad, el soporte electrocatalítico que más se utiliza es el negro de carbono, aunque se ha visto que otras formas del carbón recientemente desarrolladas como los nanotubos de carbono (Li y col., 2003), nanofibras de carbono (Steigerwalt y col., 2001), nanocápsulas de carbono (Han y col., 2003) o espirales de carbono (Hyeon y col., 2003), resultan más eficientes como soportes de electrocatalizadores.

Habitualmente los materiales grafiticos se obtienen por tratamiento térmico a elevada temperatura ($T > 2500^{\circ}\text{C}$) de un precursor grafitizable. Este procedimiento provoca una reducción importante de la superficie específica y porosidad de los materiales obtenidos (Hanzawa y col., 2002). Adicionalmente, el proceso resulta muy costoso dadas las elevadas temperaturas empleadas. La presencia de ciertos metales promueve la grafitización a temperaturas más bajas ($< 1000^{\circ}\text{C}$), incluso de materiales no grafitizables. Este proceso se conoce con el nombre de grafitización catalítica y origina un aumento de la cristalinidad del carbono mediante la formación de material grafitico que tiene lugar por medio de la interacción entre el carbono amorfo y partículas de un metal o compuesto inorgánico que constituyen el catalizador del proceso de grafitización. Entre los metales que actúan como catalizadores se encuentran ciertos metales de transición, tales como níquel (Oya y Otani, 1978; Oya y Otani, 1979), hierro, cobalto y manganeso (Oya y Otani, 1979), aluminio (Oya y Otani, 1976), etc.

La transformación del carbono amorfo en carbono grafitico tiene lugar, básicamente, por dos mecanismos (Marsh y Warburton, 1970): i) disolución-precipitación del carbono, consistente en la disolución del carbono desordenado en el metal, seguido de precipitación del carbono como material grafitico, ii) formación-descomposición de carburos intermedios, en el que se produce la combinación del metal con el carbono con formación de un carburo, que suele tener una cierta estabilidad térmica (a excepción del carburo de níquel que se descompone a $\sim 500^{\circ}\text{C}$) y comienza a descomponerse probablemente por encima de 1500°C , temperatura a la que el metal se disocia del carbono en forma grafitica. Adicionalmente, podría distinguirse otro mecanismo consistente en la penetración del metal en el carbono y eliminación de defectos que estabilizan la estructura desordenada.

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos de grafitización catalítica en carbonos poliméricos no porosos (v.g. carbón vítreo) (Oya y col., 1995; Fischbach, 1971; Oya y Otani, 1978; Mochida y col., 1980b; Marsh y col., 1983). Este proceso se puede también aplicar a polímeros, que son impregnados con una sal metálica y posteriormente carbonizados, de modo que se obtiene un material de carbono con un bajo

desarrollo poroso (Ozaki y col., 1998; Kasahara y col., 2002). Mediante el empleo de geles poliméricos impregnados con sales metálicas, se puede conseguir un carbono grafitico con una cierta porosidad (Hyeon y col., 2003; Han y col., 2003; Maldonado-Hodar y col., 2000). No obstante, estos materiales suelen tener bajas áreas superficiales (Hyeon y col., 2003; Han y col., 2003) y, además, los procedimientos sintéticos son complicados (Maldonado-Hodar y col., 2000) y no permiten un control adecuado de las propiedades texturales.

Recientemente, han aparecido una serie de trabajos sobre la preparación de carbonos mesoporosos con estructuras grafiticas, empleando como nanomoldes materiales de sílice mesoestructurada. En ellos, se infiltra la porosidad de la sílice en fase líquida con precursores de carbono grafitizables, tales como acenafteno (Kim y col., 2003), hidrocarburos aromáticos (Kim y col., 2004) y PVC (Fuertes y Álvarez, 2004), o bien se genera el carbono por deposición química en fase vapor de estireno y acetonitrilo (Xia y Mokaya, 2004). En algunos casos, la grafitización se logra sólo a elevadas temperaturas (Fuertes y Álvarez, 2004). Además, estos procedimientos sintéticos emplean como nanomoldes materiales de sílice mesoestructurada de elevado coste (v.g. SBA-15 y MSU-H), y no permiten un control preciso e independiente de la porosidad y del ordenamiento estructural. Hasta el momento no se han planteado métodos de preparación que, empleando temperaturas menores de 1000°C, permitan obtener materiales de carbono poroso que, además de poseer un alto grado de ordenamiento estructural, tengan elevadas superficies específicas. En los trabajos mencionados anteriormente, las temperaturas de síntesis empleadas son muy elevadas (> 1000°C), incluso cuando se emplean catalizadores (Fischbach, 1971; Oya y Otani, 1978; Oya y Otani, 1979).

3.1.1. Objetivos

De acuerdo con todo lo expuesto en la introducción, el **objetivo fundamental** de este trabajo es desarrollar una estrategia de síntesis que permita la preparación de materiales de carbono mesoporoso con elevada superficie específica y estructuras grafiticas. Esta

estrategia se basará en la combinación de las técnicas de nanomoldeo y de la grafitización catalítica.

Como **objetivos específicos** se plantean:

- a) Sintetizar materiales de carbono grafitico a partir del empleo como nanomolde de un xerogel de sílice mesoporosa de bajo coste y como fuente de carbono diferentes precursores poliméricos no grafitizables (alcohol polifurfurílico, resina fenólica y sacarosa).
- b) Obtener materiales de carbono que posean estructuras gráficas a partir de tratamientos térmicos a temperaturas relativamente bajas ($< 1000^{\circ}\text{C}$).
- c) Analizar la eficacia de diferentes metales como catalizadores del proceso de grafitización.
- d) Evaluar la influencia de diferentes parámetros de operación (precursor de carbono, cantidad de catalizador, temperatura de precarbonización y temperatura final de carbonización) sobre las características estructurales de los materiales de carbono obtenidos.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Síntesis de los materiales de sílice

Los xerogeles de sílice utilizados como nanomoldes se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito por Fuertes (2004). Como fuente de sílice se empleó silicato sódico (SS) (Aldrich, 27% SiO_2 + 14% NaOH). La síntesis se realizó en dos pasos con el fin de separar los procesos de hidrólisis y de condensación. En un primer paso, se añadió, bajo agitación, ácido clorhídrico a una disolución de silicato sódico en agua, de modo que la composición molar de la mezcla de síntesis es $\text{SS}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl} = 1/6/194$. Posteriormente, se pasó la mezcla a un recipiente de Teflón, se cerró y se dejó con agitación a temperatura

ambiente durante 20 horas. En un segundo paso, la mezcla se mantuvo a 100°C durante dos días. A continuación, se filtró el gel resultante, se lavó con agua destilada, se intercambió con acetona y se secó a temperatura ambiente. Finalmente, se calcinó en aire a 600°C durante 4 horas siguiendo una velocidad de calentamiento de 2°C·min⁻¹.

3.2.2. Preparación de los materiales de carbono con estructuras gráficas por réplica de los materiales de sílice

La síntesis de los materiales de carbono se llevó a cabo mediante el empleo de diferentes precursores de carbono: alcohol furfurílico (muestras denominadas CA-nM-Tp/Tc, siendo M el metal con el que se impregna, n = mmol metal·g⁻¹ C, Tp = temperatura de precarbonización en °C y Tc = temperatura final de carbonización en °C), resina fenólica novolac (CR-nM-Tp/Tc) y sacarosa (CS-nM-Tp/Tc).

Cuando se empleó alcohol furfurílico como fuente de carbono, se siguió el procedimiento descrito por Fuertes y Nevskaya (2003). En una primera fase, se introdujo el material de sílice en una disolución 0.5 M de ácido p-toluensulfónico (Aldrich, > 98 % pureza) en etanol durante 1 hora. Después se filtró, se lavó con una pequeña cantidad de etanol y se secó a 80°C. Posteriormente, se añadió alcohol furfurílico (Merck, > 98 % pureza) hasta humedad incipiente. La muestra impregnada se curó en aire a 80°C durante 15 horas para permitir la polimerización del alcohol furfurílico y convertirlo en alcohol polifurfurílico, que fue posteriormente carbonizado en nitrógeno a 500°C durante 1 hora siguiendo una velocidad de calentamiento de 3°C·min⁻¹. El composite carbono-sílice resultante se sumergió en HF 48 % (Prolabo) a temperatura ambiente durante 15 horas con el fin de eliminar el molde de sílice. El *precarbono* obtenido como una fracción insoluble se lavó con abundante agua destilada para eliminar el HF residual y, después, se secó en aire a 120°C. A continuación, se impregnó el *precarbono* con una sal metálica (3 mmol metal·g⁻¹ C), para lo cual se disolvió la sal en etanol. Se emplearon nitratos de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cromo, cerio, cobre y aluminio. Después, se carbonizó el *precarbono* impregnado con la sal metálica a 900°C durante 3 horas siguiendo una

velocidad de calentamiento de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El carbono resultante se sumergió en HF 48 % a temperatura ambiente durante 15 horas para eliminar el metal y, finalmente, se lavó con agua destilada para eliminar el HF residual, y se secó en aire a 120°C .

Cuando se empleó sacarosa como fuente de carbono, se siguió el procedimiento descrito por Ryoo y col. (1999), introduciendo una serie de modificaciones. Brevemente, se infiltró el volumen de poros de la sílice con una solución acuosa de sacarosa y ácido sulfúrico (95 %) (1.25 g de sacarosa y 0.14 g de ácido sulfúrico por cada 5 g de agua). A continuación, se secó la muestra impregnada en estufa a 100°C durante 2.5 horas y, posteriormente, se incrementó la temperatura del horno a 160°C y se dejó durante 5 horas. Al cabo de este tiempo, se volvió a impregnar la muestra con una solución acuosa de sacarosa y ácido sulfúrico (0.75 g sacarosa y 0.08 g ácido sulfúrico por cada 5.0 g agua), y se secó en horno a 100°C durante 2.5 horas y, posteriormente, a 160°C durante 5 horas. Finalmente, se volvió a añadir a la muestra la solución acuosa de sacarosa y ácido sulfúrico (0.75 g sacarosa y 0.08 g ácido sulfúrico por cada 5.0 g agua), y se secó en horno a 100°C durante 2.5 horas y, a 160°C durante 5 horas. La muestra se carbonizó en nitrógeno a 500°C ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 hora). El composite carbono-sílice resultante se sumergió en HF 48% a temperatura ambiente durante 15 horas. Después, se lavó y se secó a 120°C . A continuación, se impregnó el *precarbono* con una sal metálica ($3\text{ mmol Mn}\cdot\text{g}^{-1}\text{ C}$) y se carbonizó el *precarbono* impregnado a 900°C ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 3 horas). El carbono resultante se sumergió en HF 48 % a temperatura ambiente durante 15 horas y, finalmente, se lavó con agua destilada y se secó en aire a 120°C .

En el caso del empleo de una resina fenólica como fuente de carbono, se eligió una resina tipo novolac en fase líquida (Fers Resins). Se utilizó una disolución de la resina en metanol al 35 % en peso. Se infiltró el volumen de poros de la sílice con dicha solución hasta humedad incipiente, se dejó secar la muestra impregnada a 80°C una hora y se volvió a repetir la impregnación. Después, se curó la muestra en aire a 150°C durante 15 horas y, posteriormente, fue carbonizada en nitrógeno a diferentes temperaturas entre 400 y 800°C ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 hora). El composite carbono-sílice resultante se sumergió en HF 48 % a temperatura ambiente durante 15 horas. El *precarbono* obtenido se lavó con

abundante agua destilada para eliminar el HF residual y, después, se secó en aire a 120°C. A continuación, se impregnó el *precarbón* con una sal metálica (Fe, Ni y Mn) ($1 - 5 \text{ mmol metal} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$) y se carbonizó el *precarbón* impregnado a una temperatura entre 800 y 1000°C ($3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 3 horas). El carbono resultante se sumergió en HCl 10 % a temperatura ambiente durante 15 horas para eliminar el metal y, finalmente, se lavó con agua destilada para eliminar el HCl residual, y se secó en aire a 120°C.

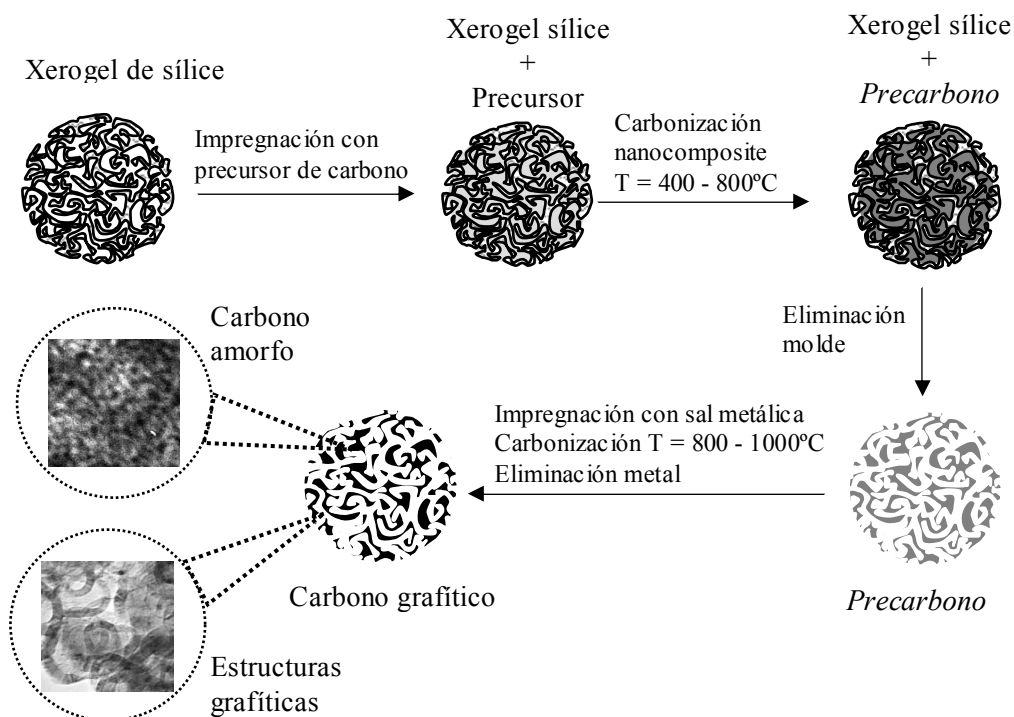


Figura 3.1. Representación esquemática del procedimiento experimental.

El procedimiento experimental general seguido se ilustra en la Figura 3.1. Consta de las siguientes etapas: i) infiltración de la porosidad del xerogel de sílice con el precursor de carbono (alcohol furfurílico, resina fenólica o sacarosa), ii) carbonización del nanocomposite formado a una temperatura comprendida entre 400 y 800°C. Al carbonizar a $T < 700^\circ\text{C}$ se obtiene un *precarboneo*, es decir, un material carbonoso que aún contiene

grupos funcionales propios del precursor de carbono. Por el contrario, al carbonizar a $T \geq 700^{\circ}\text{C}$ se obtiene ya un verdadero carbono. iii) eliminación del molde de sílice mediante tratamiento con HF, iv) impregnación del *precarbono* con una sal metálica, v) carbonización del *precarbono* impregnado a $T = 800 - 1000^{\circ}\text{C}$ y, finalmente, vi) disolución del metal con un ácido (HF o HCl). Como resultado, se obtiene un material compuesto por una mezcla de carbono amorfo (poroso) y carbono grafitico.

3.2.3. Caracterización de los materiales

3.2.3.1. Adsorción física de gases

Las características texturales de los materiales se analizaron mediante adsorción física de N_2 a -196°C según la metodología descrita en el Capítulo 1 de esta memoria.

3.2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión permite analizar el proceso de grafitización catalítica. Esta técnica permitirá observar el tipo de estructuras grafiticas que se forman como resultado del proceso de grafitización, así como el tipo de porosidad confinado en la parte de carbono que no interviene en la grafitización.

Las micrografías de TEM se obtuvieron con el equipo descrito en el Capítulo 1 de esta memoria.

3.2.3.3. Difracción de rayos X

La naturaleza grafitica de los carbonos sintetizados se analizó a partir de los espectros de difracción de rayos X en el rango de $2\theta = 10^{\circ} - 90^{\circ}$. Dichos espectros se obtuvieron con el difractómetro descrito en el Capítulo 1 de esta memoria.

Para el cálculo de la distancia entre dos planos cristalográficos de la familia de planos (002), d_{002} , se utilizó la ley de Bragg: $d = \lambda / (2 \cdot \sin \theta)$. El tamaño de los cristales de grafito en la dirección del eje c , L_c , se obtuvo aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción (002): $L_c = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, donde β es la anchura a media altura del pico (002) y utilizando para la constante k el valor propuesto por Warren y Bodenstein (1965) ($k = 0.89$). Se consideró el tamaño del cristal en la dirección del eje c , L_c , como parámetro indicativo del grado de grafitización u ordenamiento estructural.

3.2.3.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica muy útil para evaluar de forma cuantitativa o cualitativa el grado de ordenamiento estructural de los materiales carbonosos. El ordenamiento estructural se refleja en el número, posición, anchura e intensidad relativa de las bandas observadas en el espectro Raman (Lespade y col., 1984). Esta técnica permite, además, evaluar el grado de heterogeneidad del material obtenido por el proceso de grafitización catalítica. Esto se manifiesta en la existencia de diferentes espectros Raman según la zona de la muestra que se enfoque (Angoni, 1998; Beyssac y col., 2003).

Los espectros Raman se obtuvieron en un microespectrómetro modelo HR 800 Jobin Yvon Horiba, utilizando la línea verde de un láser de Argón ($\lambda = 514.5$ nm) como fuente de excitación y equipado con una cámara CCD. La potencia del láser utilizada fue de 25 mW, siendo el tiempo de exposición de 30 s y realizando dos barridos. La focalización del láser sobre la muestra se llevó a cabo mediante un microscopio óptico modelo Olympus M Plan usando un objetivo de 100 aumentos.

3.2.3.5. Espectroscopía de infrarrojos (IR)

La espectroscopía IR permitir identificar los grupos funcionales presentes en una muestra. Los espectros IR fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Nicolet

Magna-IR System 560, utilizando la técnica de reflectancia difusa (DRIFT) con detector MCT-A, enfriando con nitrógeno líquido. Se utilizó una resolución de 4 cm^{-1} para todos los espectros. El número de barridos efectuados para obtener el espectro de referencia y los de las muestras fue de 256, con una velocidad de espejo de $1.8988\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ y una apertura de 32. Se efectuaron las correcciones de CO_2 y H_2O .

3.2.3.6. Conductividad eléctrica

La medida de la conductividad eléctrica se llevó a cabo empleando un dispositivo análogo al descrito por Celzard y col. (2002). En la Figura 3.2 se muestra el esquema del equipo experimental usado. Éste consta de un molde, consistente en un cilindro hueco (sección = 0.5 cm^2), fabricado con material aislante (nylon); la parte inferior del mismo está cerrada por un pistón fijo de acero y por la parte superior se introduce otro pistón de acero, que se desplaza hacia abajo comprimiendo la muestra al aplicar una determinada presión. Una cantidad conocida de muestra en polvo se introdujo entre los dos pistones y se sometió a diferentes presiones desde 0.1 hasta 7.1 MPa. A cada presión se hizo pasar una corriente controlada por una fuente de alimentación programable (FA-405). La caída de potencial que se produce se midió con un medidor de potencial (Fluke 45 Dual display multimeter). La medida del desplazamiento del pistón se determinó con un catetómetro, lo que permitió determinar la fracción de empaquetamiento (Φ) para cada presión aplicada. La fracción de empaquetamiento viene dada por la expresión: $\Phi = (V_e^\circ - V_e)/V_e^\circ$, donde $V_e^\circ\text{ [cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{]}$ es el volumen específico inicial ($P = 0.1\text{ MPa}$) y V_e el volumen específico a cada presión aplicada. La conductividad eléctrica (σ) de los materiales se determinó a partir de la ecuación siguiente: $\sigma = (I\cdot h)/(A\cdot V)$, donde I es la intensidad de corriente que circula a través de la muestra [A], h la altura de muestra dentro del cilindro [cm], A la sección de la muestra [cm^2] y V la caída de potencial [V].

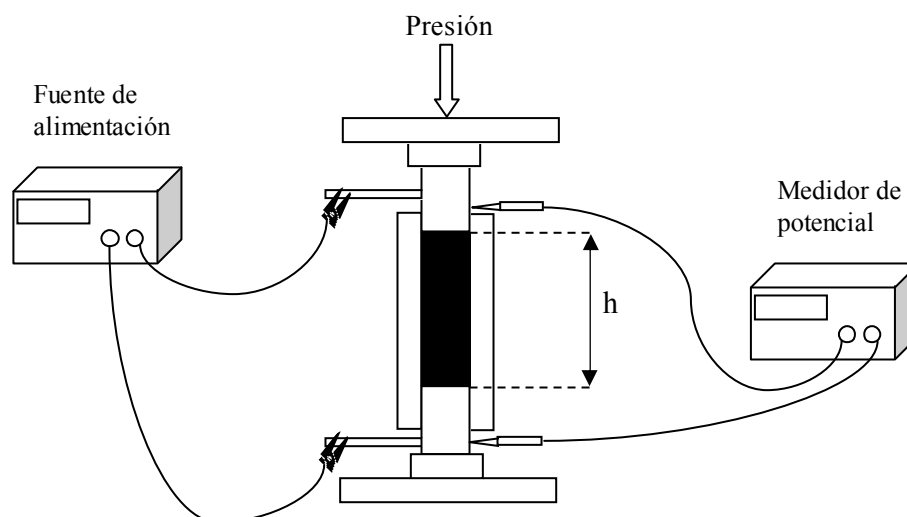


Figura 3.2. Representación esquemática del dispositivo experimental empleado para la medida de la conductividad eléctrica de los carbonos grafiticos.

3.2.3.7. Análisis termogravimétrico

Los experimentos de termogravimetría permiten determinar la variación de masa que experimenta un precursor de carbono durante el proceso de carbonización. Para ello, se trató térmicamente la muestra en atmósfera de N_2 hasta $800^\circ C$ siguiendo una velocidad de calentamiento de $5^\circ C \cdot min^{-1}$. Estos experimentos se realizaron en un analizador termogravimétrico C. I. Electronics.

3.3. RESULTADO Y DISCUSIÓN

3.3.1. Características estructurales de los materiales de carbono nanomoldeados no grafitizados

La imagen de TEM mostrada en la Figura 3.3 revela que el xerogel de sílice empleado como nanomolde posee una estructura porosa desordenada, lo que es

característico de este tipo de material (Fuentes, 2004). Por su parte, en la Figura 3.4 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 de este material y su distribución de tamaños de poro. Se trata de un material mesoporoso, con tamaño de poro centrado en torno a 8.6 nm. El nanomolde posee un área superficial BET de $510 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y un volumen de poros de $0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. El espectro IR de la muestra (no se muestra) presenta una banda ancha en la región de 3000 a 3800 cm^{-1} , lo que sugiere la presencia de numerosos grupos silanol.

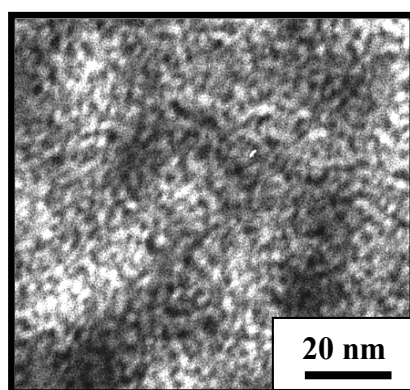


Figura 3.3. Imagen de TEM del xerogel de sílice.

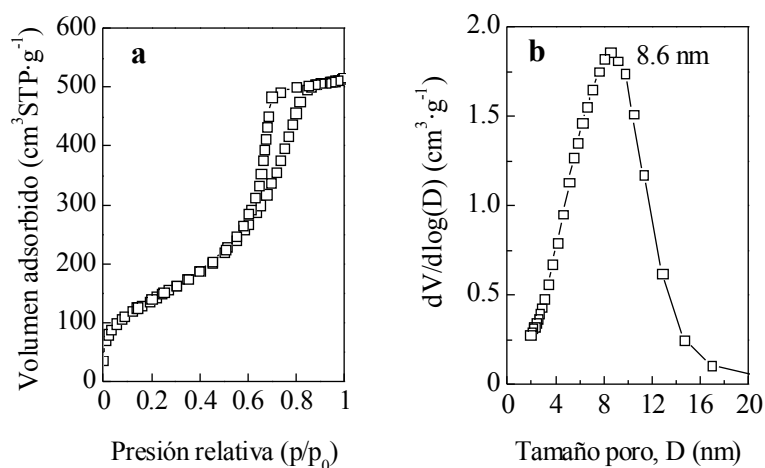


Figura 3.4. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaños de poro (b) del xerogel de sílice empleado como nanomolde.

Se prepararon materiales de carbono mediante la técnica de nanomoldeo, empleando el xerogel de sílice previamente descrito como nanomolde y a partir de alcohol furfúrico y resina fenólica como precursores. Las características texturales de los carbonos así obtenidos aparecen recogidas en la Tabla 3.1. Las muestras carbonizadas a 800°C, CA-800 y CR-800, presentan una porosidad bien desarrollada, con valores elevados de la superficie específica BET (1210 y 1440 m²·g⁻¹, respectivamente) y altos volúmenes de poro (1.7 cm³·g⁻¹). Estos valores son similares a los obtenidos para carbonos nanomoldeados a partir del xerogel de sílice (Fuertes, 2004). Estos materiales poseen una estructura porosa que se puede considerar que es una réplica inversa del esqueleto del xerogel de sílice. Por el contrario, cuando la carbonización se realiza a temperaturas < 800°C, por ejemplo 500°C (CR-500), las muestras obtenidas presentan un bajo desarrollo poroso ($S_{\text{BET}} = 170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_p = 0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), lo que sugiere que la estructura porosa no es una réplica de la de la sílice. Cuando la temperatura de carbonización es de 600°C, las propiedades texturales del carbono obtenido (CR-600) son intermedias entre las de CR-500 y CR-800. Esto indica que existe un cambio progresivo de las propiedades texturales con el aumento de la temperatura de carbonización. Esto puede deberse a que durante el proceso de carbonización, entre 400 y 700°C van teniendo lugar reacciones de condensación y entrecruzamiento de las estructuras poliméricas (Trick y Saliba, 1995; Ko y col., 2001), lo que implica un aumento progresivo de la estructuración del material. Sólo cuando el material es carbonizado a temperaturas suficientemente altas, poseerá la suficiente rigidez como para evitar el colapso de la estructura al eliminar el molde. Por encima de 700°C ya se tiene una estructura de carbono plenamente consistente. Esto se deduce a partir del análisis termogravimétrico. Así, la Figura 3.5 muestra el cambio de masa de un composite de xerogel de sílice/resina fenólica. Se observa que, para temperaturas < 700°C, la carbonización de la resina fenólica aún no se ha completado. Por tanto, el material carbonizado a 500 y 600°C no es un auténtico carbono, sino que será un intermedio de la descomposición de la resina fenólica. A este material lo denominaremos *precarbono*. Este material carbonoso posee aún cadenas poliméricas parcialmente degradadas, de manera que la estructura resultante no es lo suficientemente rígida y se produce el colapso parcial de la misma al eliminar el molde de sílice. De ahí el bajo desarrollo poroso de CR-500. La presencia de cadenas poliméricas parcialmente

degradadas fue confirmada mediante espectroscopía IR. En la Figura 3.6 se muestran los espectros IR de las muestras carbonizadas a diferentes temperaturas y del composite xerogel de sílice/resina fenólica. Los grupos funcionales correspondientes a los picos mayoritarios del espectro han sido identificados (Trick y Saliba, 1995; Holopainen y col., 1998) y se indican en la Tabla 3.2. Se puede observar que los *precarbonos* CR-500 y CR-600 poseen numerosas bandas de absorción de IR en el rango 700-1600 cm^{-1} , que coinciden con las de la resina fenólica en ese rango. Por el contrario, CR-800 no posee bandas de absorción de IR en ese rango, pues se trata de un verdadero carbono.

Tabla 3.1. Características texturales de las muestras de carbono obtenidas en ausencia de dopantes.

Código muestra	T carbonización (°C)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	δ_{KJS} (nm)	σ^* ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
CA-800	800	1440	1.7	4.9	--
CR-800	800	1210	1.7	4.7/17	0.19
CR-600	600	940	0.75	4.1	$< 2 \cdot 10^{-5}$
CR-500	500	170	0.19	4.1	$< 7 \cdot 10^{-6}$

* Valor medido a una presión de 7.1 MPa.

Tabla 3.2. Identificación de las bandas de absorción en infrarrojos de muestras de resina fenólica parcialmente carbonizadas.

Número de ondas (cm^{-1})	Asignación ^a	Naturaleza
3500	ν (OH)	fenólica y metilol (ancha)
3100-2800	ν (CH)	aromática (>3000) y alifática (<3000)
1610, 1500	ν (C=C)	anillo de benceno
1475-1445	d (CH ₂)	alifática (puente entre anillos de benceno)
1450	ν (C=C)	anillo de benceno
1264	ν (C-O)	difenil eter
1200	ν (C-O)	fenólica
1160, 1100	d (CH)	aromática
~1000	ν (C-O)	metilol
880-756	d (CH)	cambios en la sustitución del anillo

^a ν = tensión o estiramiento, d = deformación

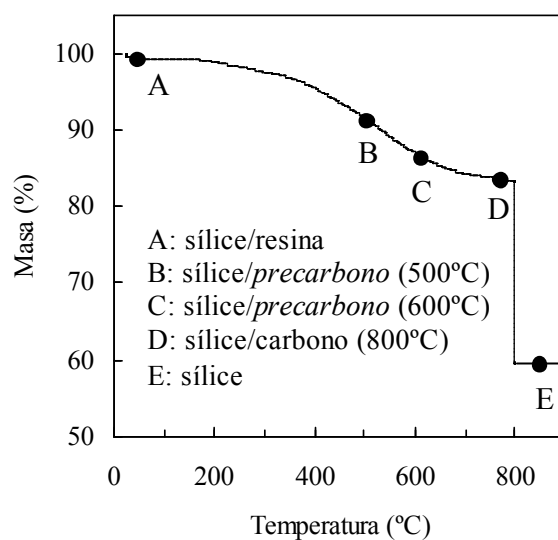


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico del composite xerogel de sílice/resina fenólica.

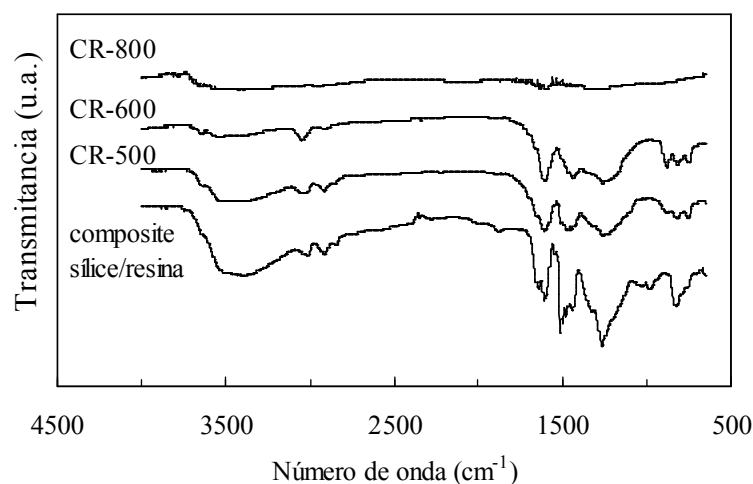


Figura 3.6. Espectros IR del composite xerogel de sílice/resina fenólica y de las muestras carbonizadas a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.7 aparecen representadas las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y las distribuciones de tamaño de poro de los carbonos obtenidos a partir de alcohol furfurílico y resina fenólica mediante carbonización a diferentes temperaturas. Se puede

apreciar claramente el bajo desarrollo poroso de CR-500 y CR-600 frente a las muestras carbonizadas a 800°C (CR-800 y CA-800). Todas las muestras presentan isotermas de tipo IV con ciclos de histéresis tipo H1. La condensación capilar tiene lugar a $p/p_0 \sim 0.4 - 0.7$ para CR-500, CR-600 y CA-800 y $p/p_0 \sim 0.4 - 0.7$ y $0.7 - 0.9$ para CR-800. Por tanto, CR-500, CR-600 y CA-800 poseen una distribución de tamaños de poro unimodal y CR-800 bimodal. Esto se aprecia mejor en la Figura 3.7b, donde están representadas las distribuciones de tamaños de poro de las diferentes muestras. Es destacable el hecho de que la muestra CR-800 presente una distribución de poros bimodal debido a que la infiltración del molde de sílice con el precursor de carbono no es completa, lo que se debe probablemente a la alta viscosidad de la disolución de resina. Esta muestra presenta dos tipos de mesoporos: poros derivados de la eliminación del esqueleto de la sílice (4.7 nm), y poros de mayor tamaño formados por la coalescencia de los poros de la sílice no llenados y los originados por la eliminación de las paredes de la sílice (17 nm) (Fuentes y Nevskiaia, 2003).

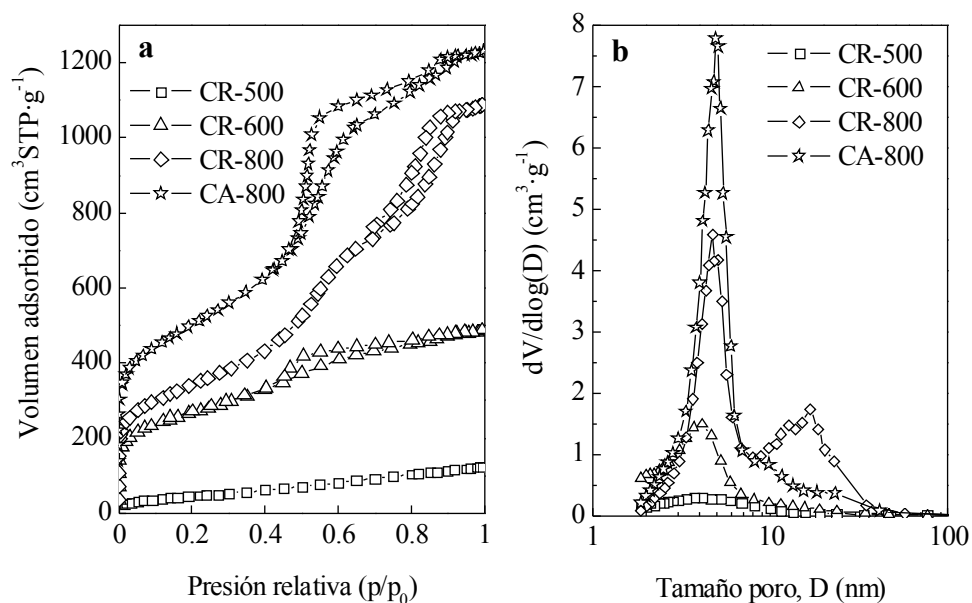


Figura 3.7. Isotermas de adsorción – desorción (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de las muestras de carbono obtenidas a partir de alcohol furfurílico y resina fenólica mediante carbonización a diferentes temperaturas. En la Figura (a) la isoterma de CA-800 ha sido desplazada verticalmente $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

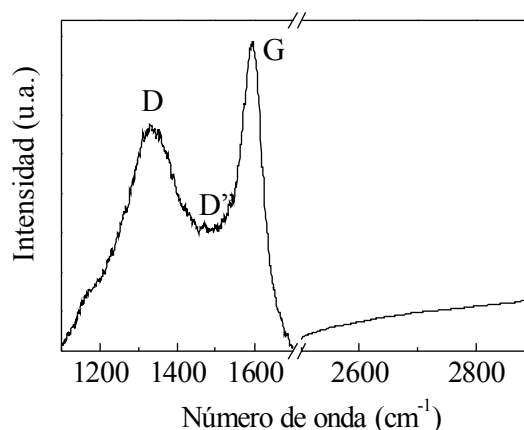


Figura 3.8. Espectros Raman de primer y segundo orden de la muestra de carbono obtenida a partir de resina fenólica en ausencia de dopantes, siendo la temperatura de carbonización de 800°C (CR-800).

En la Figura 3.8 se recogen los espectros Raman de primer ($1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) y segundo orden ($2500 - 2900 \text{ cm}^{-1}$) de la muestra CR-800. En el espectro Raman de primer orden aparecen dos bandas: la banda G o gráfica a 1590 cm^{-1} , que corresponde al modo de simetría E_{2g} correspondiente a la vibración en oposición de fase de átomos de carbono unidos por enlace sp^2 en una red bidimensional hexagonal, y la banda D a 1330 cm^{-1} , asociada a la presencia de distintos tipos de defectos estructurales y al efecto del tamaño finito de los cristales. La elevada intensidad de la señal entre esas dos bandas se puede atribuir a la presencia de otra banda a $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$: banda D''. Diversos autores sugieren que esa banda D'' representa la fracción de carbono amorfo (moléculas orgánicas, fragmentos o grupos funcionales) (Cuesta y col., 1994; Sadezky y col., 2005; Hong y col., 2007). La banda G aparece a una frecuencia mayor que para materiales ordenados (1575 cm^{-1}), pues se desplaza hacia frecuencias mayores con el desorden (Lespade y col., 1984). Se puede apreciar, además, que la banda D es ancha y tiene una intensidad similar a la banda G, lo que es característico de materiales de carbono con bajo grado de ordenamiento estructural (Angoni, 1993). Por su parte, el espectro Raman de segundo orden no existe, lo que indica que se trata de un material desordenado. Lespade y col. (1984) consideran el espectro de segundo orden como indicativo del grado de ordenamiento tridimensional, es decir, del grado de empaquetamiento paralelo de los

distintos planos. Por el contrario, estos autores afirman que el espectro de Raman de primer orden es sensible al grado de ordenamiento bidimensional y no tanto al tridimensional. Este resultado es lógico si se tiene en cuenta que la resina fenólica es un material no grafitizable. Este resultado se ve corroborado, así mismo, por el análisis mediante difracción de rayos X, pues no se observa ningún pico característico de material gráfítico en el espectro (Figura 3.9b).

3.3.2. Materiales de carbono preparados por grafitización catalítica mediante el empleo de diferentes sales metálicas

Se analizó el empleo del siguiente método de síntesis para obtener un carbono gráfítico: i) el xerogel de sílice se impregnó con una sal de Co (nitrato), ii) el material impregnado con Co se impregnó con el precursor de carbono (alcohol furfurílico) hasta humedad incipiente, iii) el composite se carbonizó a 900°C. Sin embargo, el material de carbono obtenido por este método, una vez eliminada la sílice, no presenta ningún grado de grafitización, tal y como demuestra el espectro de rayos X mostrado en la Figura 3.9a. En efecto, este espectro (línea *) no muestra ninguno de los picos característicos del carbono gráfítico. Mediante otros experimentos se observó que tampoco se produce grafitización catalítica cuando se lleva a cabo la impregnación del *precarbono* con la sal metálica sin la eliminación previa del molde de sílice. Para que tenga lugar el proceso de grafitización catalítica es preciso eliminar el molde de sílice en el composite carbono-sílice antes de impregnar con la sal metálica. Este será el procedimiento que se seguirá en los experimentos que se describen a continuación.

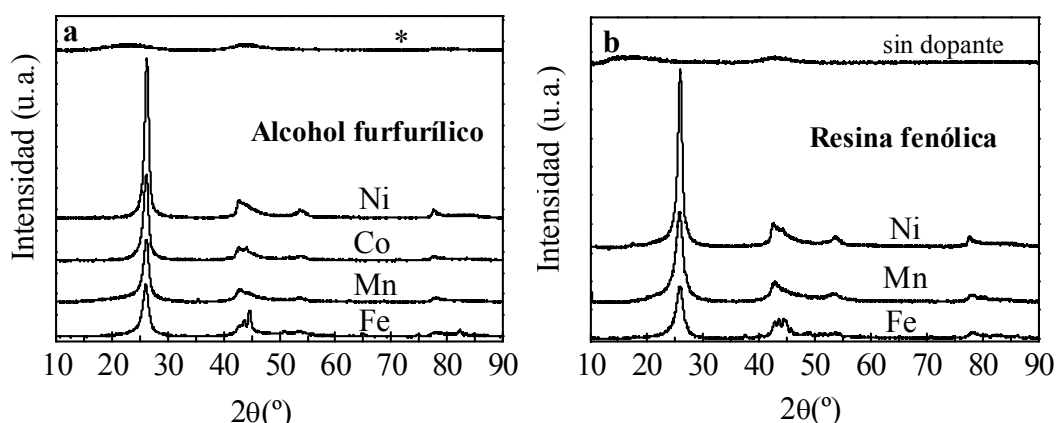


Figura 3.9. Espectros de rayos X de las muestras CA-3M-500/900 (a) y CR-3M-500/900 (b). La línea (*) de la Figura (a) corresponde a la muestra obtenida por el método arriba descrito.

La formación de nanoestructuras de carbono grafitico es un proceso complejo. Al tratar térmicamente, en atmósfera inerte, los materiales carbonosos impregnados con sales metálicas, primero tiene lugar la descomposición de la sal, originándose el correspondiente óxido metálico. A continuación, debido a las temperaturas usadas durante el tratamiento térmico, en ciertos casos el carbono reduce el óxido a metal (v.g. Ni, Fe, Mn o Co). Posteriormente, para temperaturas $> 800^{\circ}\text{C}$, las nanopartículas de metal que se encuentran dentro de la matriz carbonosa actúan como catalizadores, posibilitando la conversión de parte del carbono amorfo en carbono más ordenado. A este carbono más ordenado se le denominará carbono grafitico, si bien no es verdadero grafito al no poseer exactamente los parámetros estructurales característicos del grafito. La formación de estructuras de carbono de carácter grafitico como consecuencia del proceso de la grafitización catalítica queda patente a partir de los análisis realizados por microscopía electrónica de transmisión. En las Figuras 3.10 - 3.14 se muestran las imágenes obtenidas por TEM para las muestras de carbono preparadas a partir de resina fenólica, alcohol furfurílico y sacarosa, precarbonizando a 500 ó 800°C y carbonizando posteriormente a 900°C , empleando Ni, Fe, Mn y Co como catalizadores. Estas imágenes revelan la presencia de nanoestructuras de carbono grafitico, consistentes en cápsulas o cintas de material grafitizado de $10 - 15$ nm de espesor. Estas nanoestructuras están

rodeando las partículas metálicas que han actuado como catalizadores. Asociadas a estas nanoestructuras gráficas aparecen zonas de carbono amorfo (no grafitizado). El carbono amorfo conserva la porosidad característica de los materiales de carbono obtenidos por nanomoldeo a partir de xerogel de sílice (Fuentes, 2004). La presencia de estas zonas de carbono amorfo es más abundante en las muestras precarbonizadas a mayor temperatura (Figura 3.12b), como se explicará más adelante. En la bibliografía se pueden encontrar nanoestructuras gráficas similares originadas como consecuencia de la carbonización de geles poliméricos impregnados con metales (Hyeon y col., 2003; Han y col., 2003; Maldonado-Hodar y col., 2000), en carbonos producidos por descarga en arco (Jiao y col., 1996; Saito, 1995) y mediante deposición térmica química en fase vapor de hidrocarburos sobre metales (Zhong y col., 2000). En estos trabajos se muestra que este tipo de nanoestructuras son características de las formas de carbono gráfico. En las Figuras 3.10a y 3.11a, correspondientes a muestras grafitizadas en las que no se ha eliminado el catalizador, se pueden ver las partículas de catalizador rodeadas de carbono grafitizado, lo que da lugar a las cápsulas o cintas de material grafitizado que se observan en las imágenes de las muestras de las que se ha eliminado el catalizador (Figuras 3.10b y 3.11b).

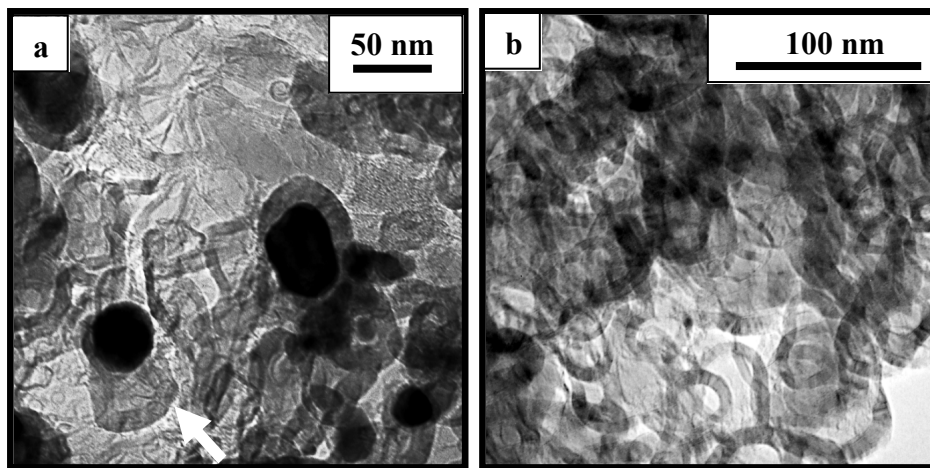


Figura 3.10. Imágenes de TEM de CR-3Ni-500/900 sin eliminar el Ni (a) y una vez eliminado el Ni (b). La flecha de la Figura (a) muestra la trayectoria seguida por la nanopartícula metálica.

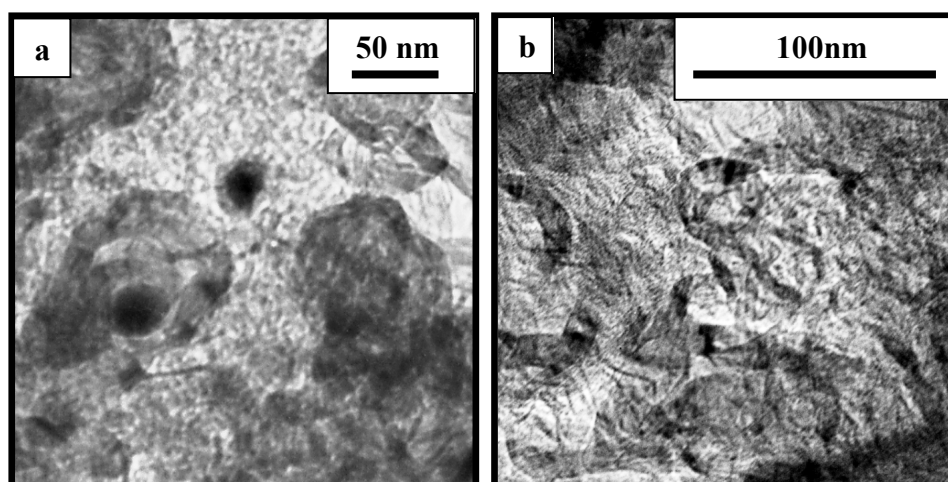


Figura 3.11. Imágenes de TEM de CR-3Fe-500/900 sin eliminar el Fe (a) y una vez eliminado el Fe (b).

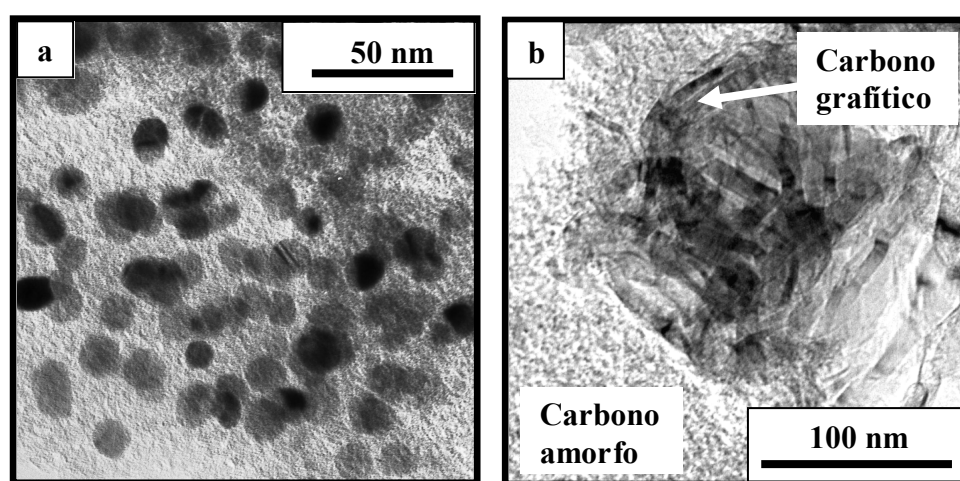


Figura 3.12. Imágenes de TEM de CR-3Ni-800/900 sin eliminar el Ni (a) y una vez eliminado el Ni (b).

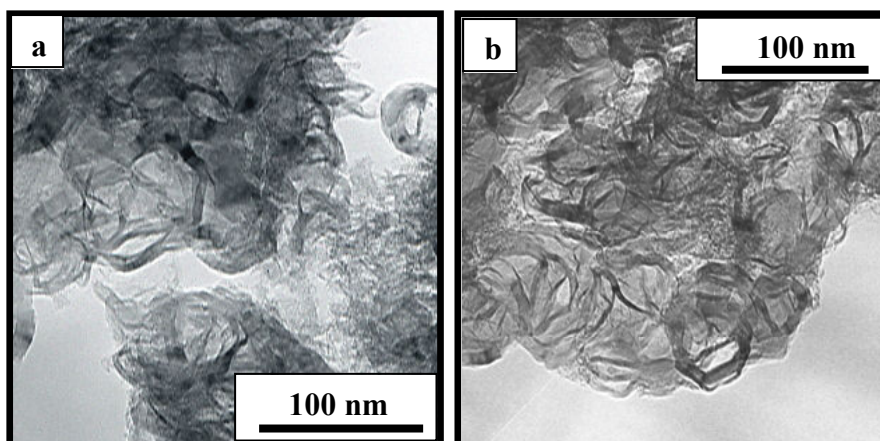


Figura 3.13. Imágenes de TEM de CR-3Mn-500/900 (a) y CS-3Mn-500/900 (b), una vez eliminado el catalizador.

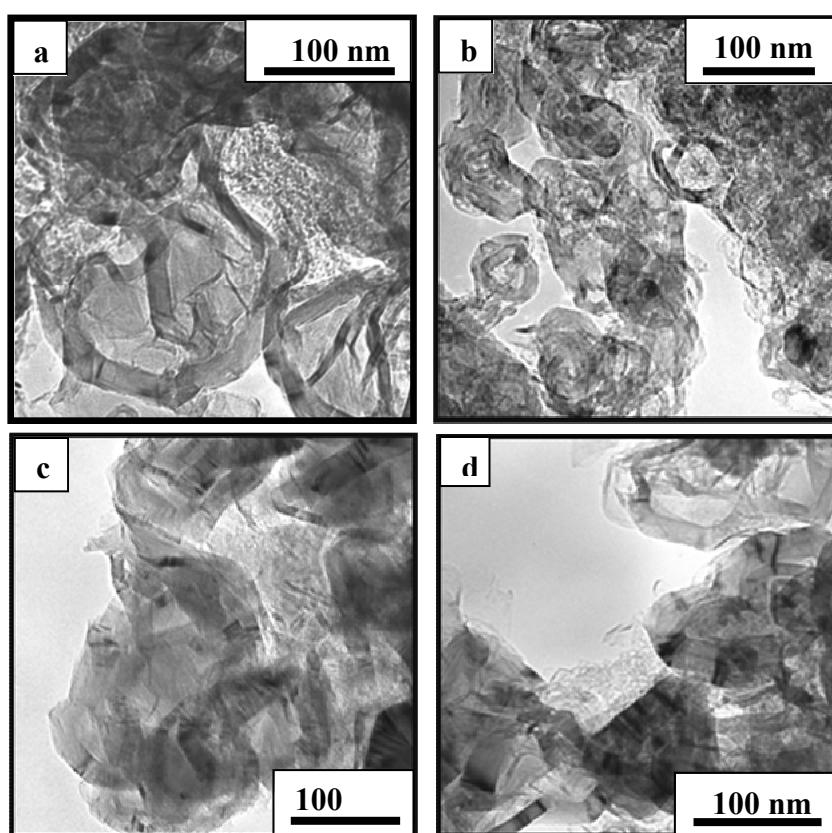


Figura 3.14. Imágenes de TEM de CA-3Mn-500/900 (a), CA-3Fe-500/900 (b), CA-3Ni-500/900 (c) y CA-3Co-500/900 (d), una vez eliminado el catalizador.

El análisis por difracción de rayos X de las muestras que contienen el catalizador permite conocer el estado de oxidación en el que se encuentra el mismo. Así, en la Figura 3.15 se muestran los espectros de rayos X, en los que se puede observar que el catalizador está presente en forma metálica: Ni, γ -Fe y α -Fe. A partir de los picos característicos de dichos espectros, se puede determinar el tamaño de los cristales aplicando la ecuación de Scherrer, obteniéndose en todos los casos tamaños de cristal menores de 30 nm. Estos valores son próximos a los calculados por TEM, que se encuentran en el rango 20 - 50 nm (Figuras 3.10a, 3.11a y 3.12a).

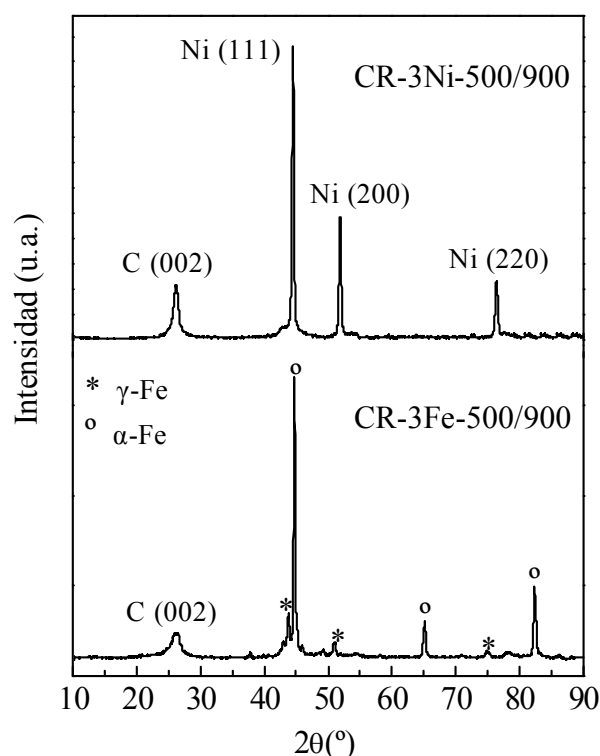


Figura 3.15. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de carbono (antes de eliminar el catalizador) obtenidas a partir de resina fenólica, utilizando Ni y Fe como catalizadores.

Las observaciones realizadas por TEM sugieren que el mecanismo por el que se produce la grafitización catalítica es el de disolución-precipitación, consistente en la disolución de carbono amorfo en las partículas de catalizador, seguido de la precipitación

de carbono grafitico alrededor de las mismas. Este mecanismo implica un movimiento relativo entre las nanopartículas metálicas y las nanoestructuras de carbono formadas, como se indica en la Figura 3.10a mediante la flecha. Los metales del grupo VIII (Fe, Co y Ni) tienen ocupada una capa d con 6-10 electrones. El nivel de energía de esa configuración apenas cambia al aceptar electrones adicionales del carbono (suele considerarse que el carbono se disuelve como el ión cargado positivamente). Por tanto, estos metales pueden disolver el carbono y producir la grafitización por el mecanismo de disolución-precipitación. Por otra parte, el hecho de que estos catalizadores queden retenidos como metales confirma que el proceso haya transcurrido de acuerdo con dicho mecanismo (Oya y Otani, 1979).

3.3.2.1. Influencia del precursor de carbono

En la Tabla 3.3 aparecen recogidas las características estructurales de las muestras de carbono grafitico obtenidas a partir de alcohol furfurílico, sacarosa y resina fenólica, utilizando manganeso como catalizador. Tomando como criterio el valor del parámetro L_c , se observa que, de los tres precursores de carbono, con el que se consigue mayor grado de ordenamiento estructural es con el alcohol furfurílico, seguido muy de cerca por la sacarosa y, finalmente, la resina fenólica.

Tabla 3.3. Características estructurales de las muestras de carbono grafitico obtenidas empleando diferentes precursores de carbono y manganeso como catalizador, siendo $T_{\text{precarbonización}} = 500^\circ\text{C}$ y $T_{\text{carbonización}} = 900^\circ\text{C}$.

Precursor	Código muestra	d_{002} (nm)	L_c (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	δ_{KJS} (nm)
Alcohol furfurílico	CA-3Mn-500/900	0.341	6.3	550	0.54	3.0/16
Resina fenólica	CR-3Mn-500/900	0.342	5.1	335	0.35	2.8/6.9
Sacarosa	CS-3Mn-500/900	0.342	6.1	380	0.50	2.8

En este trabajo se optó por el empleo de alcohol furfurílico como precursor de carbono. Se utilizó debido a que es el precursor con el que se consigue un mayor grado de ordenamiento estructural. No obstante, para analizar la influencia de la temperatura de precarbonización, de la temperatura de carbonización final y de la cantidad de metal impregnado se optó por la utilización de resina fenólica como precursor de carbono, por ser este material muy interesante tanto desde un punto de vista económico como por su rendimiento en carbono.

3.3.2.2. Influencia del metal usado como catalizador

3.3.2.2.1. Alcohol furfurílico

En la Tabla 3.4 se muestran las características estructurales de las muestras de carbono grafitico obtenidas empleando alcohol furfurílico como precursor de carbono y diferentes metales como catalizadores. En estos experimentos la temperatura de precarbonización es de 500°C y la de carbonización de 900°C. De entre los metales ensayados como catalizadores del proceso de grafitización, el cromo, cerio, cobre y aluminio no produjeron grafitización en materiales de carbono derivados del alcohol furfurílico. Esta ausencia de grafitización puede deberse a que la temperatura empleada no es lo suficientemente elevada. Así, por ejemplo, Yokokawa y col. (1966) mostraron que la actividad catalítica del cobre metálico, empleando alcohol furfurílico como fuente de carbono, comenzaba entre 1400 y 1500°C. Por su parte, Oya y Otani (1976) propusieron que el mecanismo para la grafitización con Al es el de formación-descomposición del carburo de aluminio Al_4C_3 a $T > 2000^\circ\text{C}$. Para el Cr, Mochida y col. (1980) indicaron que la temperatura efectiva para la grafitización de carbonos no grafitizables era superior a 1800°C. El Cr_2O_3 y el Cr_3C_2 también mostraron tener actividad catalítica por encima de dicha temperatura. Sin embargo, en ningún caso se han encontrado resultados de grafitización catalítica con estos metales a temperatura menor de 1000°C. En el caso del Ni, Co, Mn y Fe se obtuvieron materiales de carbono con un cierto grado de grafitización. De hecho, en la bibliografía se encuentran resultados que

demuestran la actividad catalítica de estos metales a temperaturas menores de 900°C (Marsh y col., 1983; Oya y Yoshida, 1995; Krivoruchko y Azikovskii, 1998), siendo los mejores catalizadores los metales del grupo del hierro (Fe, Co y Ni).

Tabla 3.4. Características estructurales de las muestras de carbono grafitico CA-3M-500/900.

Catalizador (metal)	Código muestra	d_{002} (nm)	L_c (nm)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	δ_{KJS} (nm)
Ni	CA-3Ni-500/900	0.340	8.8	226	0.44	2.8/36
Co	CA-3Co-500/900	0.341	7.5	334	0.53	2.8/23
Mn	CA-3Mn-500/900	0.341	6.3	550	0.54	3.0/16
Fe	CA-3Fe-500/900	0.342	6.1	340	0.40	2.5/16

La naturaleza grafitica de los carbonos sintetizados se determinó a partir de los espectros de difracción de rayos X en el rango de $2\theta = 10$ a 90° . En la Figura 3.9a se muestran los espectros de rayos X de los materiales de carbono obtenidos a partir del empleo de Ni, Co, Mn y Fe como catalizadores. Se observa un intenso pico a $2\theta \sim 26^\circ$, que corresponde a la reflexión (002), la banda en torno a 43° a la reflexión (10), el pico en torno a 54° a la reflexión (004) y el pico en torno a 78° a la reflexión (110). Los metales Co, Fe, Ni y Mn dan lugar a la formación de un componente- T_s o turbostrático, según la nomenclatura de Oya y Marsh (1982). Este tipo de estructura, consistente en planos grafiticos paralelos unos a otros pero desplazados de su posición de equilibrio, se obtiene cuando se carboniza un carbono no grafitizable con partículas de catalizador finamente divididas (< 30 nm) (Oya y Marsh, 1982; Oya y Otani, 1981). Se observó que el grado de grafitización u ordenamiento estructural, evaluado a partir del parámetro L_c , obtenido aplicando la ecuación de Scherrer al pico (002) del espectro de difracción de rayos X, sigue el orden: $Ni > Co > Mn > Fe$. En la Tabla 3.4 se puede apreciar el aumento del valor de dicho parámetro siguiendo la secuencia anterior. Esta variación va acompañada de una disminución de la distancia interplanar (d_{002}). Esto se refleja en el difractograma (Figura 3.9a) en un estrechamiento del pico (002) y un desplazamiento del mismo hacia ángulos ligeramente mayores. Se han obtenido tamaños de cristal en la

dirección del eje c , L_c , entre 6 y 9 nm, y los valores de d_{002} están en el rango 0.340 - 0.342 nm. Son valores mayores que los del grafito (0.335 nm), lo que sugiere una estructura turbostrática (Inagaki, 2000). En los materiales de carbono grafitizados con hierro, se observó la presencia de una pequeña cantidad de metal aun después del tratamiento con el ácido (Figura 3.9a). Este contenido de hierro residual corresponde probablemente a nanopartículas de metal completamente recubiertas por una capa de carbono.

En la Figura 3.16 se muestran los espectros Raman de primer y segundo orden de las muestras de alcohol furfurílico parcialmente grafitizadas con diferentes metales, precarbonizando a 500°C y carbonizando a una temperatura final de 900°C. Estos espectros presentan las bandas características de materiales de carbono con un cierto grado de orientación cristalina (Angoni, 1993; Cuesta y col., 1998). En el espectro Raman de primer orden se observa una banda adicional a las tres bandas observadas en el caso de los carbonos obtenidos en ausencia de dopantes a $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$: banda D', que aparece como un hombro de la banda G y se denominó así por ir asociada a la banda D. La banda D, a $1335 - 1340\text{ cm}^{-1}$, aparece como consecuencia del desorden estructural y, por tanto, se va haciendo menos intensa al aumentar el orden bidimensional ($\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$), como puede observarse en la Figura 3.16. Mientras tanto, la banda G se va haciendo más estrecha e intensa y se desplaza hacia frecuencias menores ($1575 - 1579\text{ cm}^{-1}$) (Lespade y col., 1984). La presencia de la banda D'' en estos materiales confirma la presencia de carbono amorfo asociado al carbono grafitico. Así mismo, la presencia de zonas de carbono amorfo y zonas de carbono grafitico (ver imágenes de TEM recogidas en la Figura 3.14) se manifestó en la obtención de diferentes espectros Raman en función de la zona de la muestra enfocada. Obviamente, los espectros mostrados en la Figura 3.15 son representativos de las zonas de carbono grafitico. Por su parte, en el espectro de segundo orden aparece una banda a $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$, denominada banda G' por estar asociada a la banda G. La presencia de esta banda es indicativa de la existencia de un cierto grado de ordenamiento tridimensional en las muestras, como se comentó con anterioridad. Esta banda va haciéndose más estrecha e intensa a medida que los materiales están más organizados (Cuesta y col., 1998), lo que puede apreciarse en la Figura 3.16.

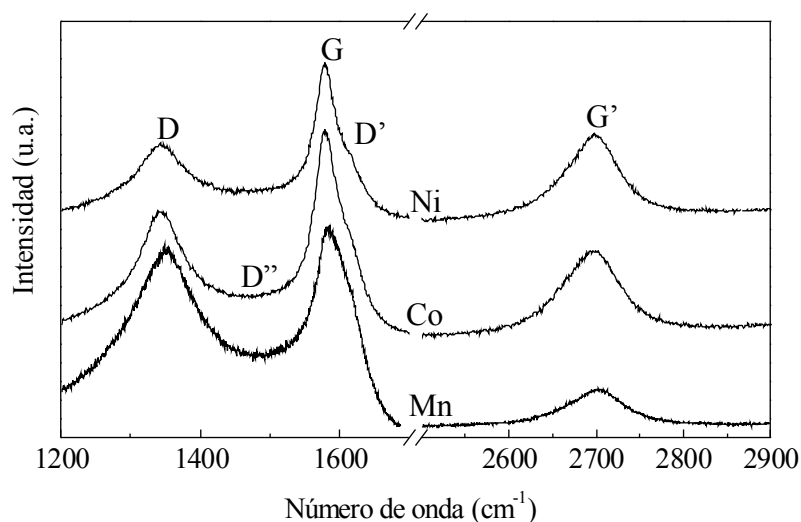


Figura 3.16. Espectros Raman de primer y segundo orden de las muestras CA-3M-500/900.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro de las muestras CA-3M-500/900 se muestran en la Figura 3.17 y sus características texturales se detallan en la Tabla 3.4. Se trata de isothermas de tipo IV con ciclos de histéresis de tipo H2. Ha de recordarse que se trata de muestras heterogéneas, es decir, que contienen carbono amorfo y nanoestructuras de carbono grafitico. Por tanto, en la isoterma se reflejan tanto las características texturales del carbono amorfo como del carbono grafitico, si bien la contribución de la parte amorfa (porosa) es mayor, como se verá en el apartado 3.3.2.4. En todos los casos, aparecen dos inflexiones que corresponden a condensaciones capilares en el rango de los mesoporos. Se trata, por tanto, de carbonos con un carácter bimodal, lo que se aprecia más claramente en la distribución de tamaños de poro, representada en la Figura 3.17b. El primer máximo de la distribución de tamaños de poro está centrado en torno a 2.5 - 3.0 nm y el segundo máximo en torno a 16 - 36 nm. La primera inflexión de la isoterma muestra un llenado reversible del poro más pequeño, mientras que para el poro mayor hay presente ciclo de histéresis de tipo H2, con una abrupta desorción a $p/p_0 \sim 0.42$, lo que es indicativo de una evaporación capilar retrasada y, por tanto, de la presencia de constricciones en la estructura mesoporosa. El punto de cierre del ciclo de histéresis es prácticamente

independiente de la estructura del adsorbente y está determinado fundamentalmente por el adsorbato y la temperatura (Gregg y Sing, 1982). Este fenómeno conduce a la obtención de una distribución de tamaños de poro diferente para la adsorción y la desorción, siendo ficticio el tamaño de poro que se obtiene en la desorción, pues está causado por ese cierre forzado de la isoterma a $p/p_0 = 0.42$ debido al fenómeno conocido como efecto de tensión superficial (TSE), que conduce a la inestabilización del menisco (Groen y col., 2002; 2003). Por tanto, para el cálculo de la distribución de tamaños de poro se ha utilizado la rama de adsorción (Tompsett y col., 2005). No es posible obtener una medida exacta del tamaño de las constricciones, pero se puede concluir que tienen un tamaño menor de 4 nm. Estos poros corresponden probablemente a las aberturas al exterior de las nanocápsulas de carbono formadas durante el proceso de grafitización catalítica. La comparación de las isotermas de adsorción revela que las características porosas de los carbonos grafiticos son independientes del tipo de metal usado como catalizador.

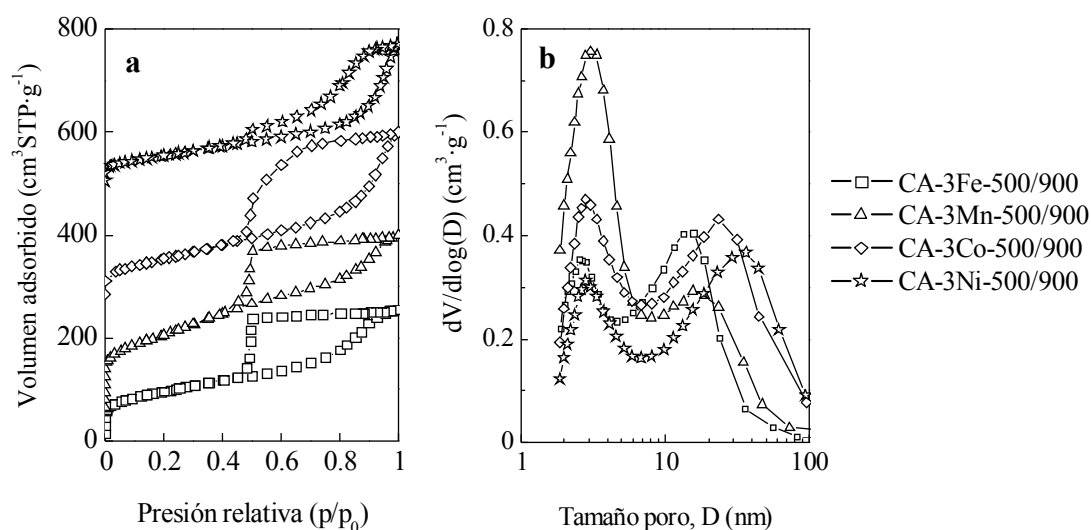


Figura 3.17. Isotermas de adsorción – desorción de N_2 (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de las muestras CA-3M-500/900. En la Figura (a) las isotermas de CA-3Mn-500/900, CA-3Co-500/900 y CA-3Ni-500/900 han sido desplazadas verticalmente 50, 260 y 490 $cm^3 \cdot g^{-1}$, respectivamente.

3.3.2.2.2. Resina fenólica

En la Tabla 3.5 se muestran las características estructurales de las muestras de carbono grafitico obtenidas empleando resina fenólica como precursor de carbono y diferentes metales como catalizadores ($3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$), siendo la temperatura de precarbonización de 500°C y la de carbonización de 900°C . Como catalizadores se utilizaron el manganeso, hierro y níquel, observándose que el grado de ordenamiento estructural obtenido sigue la secuencia: $\text{Ni} > \text{Mn} \approx \text{Fe}$. En la Tabla 3.5 se puede apreciar el aumento del valor del tamaño del cristal en la dirección del eje c , L_c , según la secuencia anterior. Esto queda patente en el espectro de difracción de rayos X (Figura 3.9b) por un estrechamiento y crecimiento del pico (002). En este caso también tenemos una estructura turbostrática, con una distancia entre planos de 0.342 nm y tamaños de cristal en la dirección del eje c entre 5 y 8 nm .

Tabla 3.5. Características estructurales de las muestras de carbono grafitico CA-3M-500/900.

Metal	Código muestra	d_{002} (nm)	L_c (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	δ_{KJS} (nm)
Ni	CR-3Ni-500/900	0.342	8.4	260	0.30	2.8/13
Mn	CR-3Mn-500/900	0.342	5.1	335	0.35	2.8/6.9
Fe	CR-3Fe-500/900	0.342	5.1	400	0.38	2.8/5.9

En la Figura 3.18 se muestran los espectros Raman de primer y segundo orden de las muestras obtenidas a partir de resina fenólica con diferentes metales, precarbonizando a 500°C y carbonizando a una temperatura final de 900°C . Estos espectros son similares a los obtenidos para el alcohol furfurílico. Así, en el espectro Raman de primer orden se distinguen las bandas D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$), G ($1578 - 1580 \text{ cm}^{-1}$), D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) y D'' ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$), y en el espectro de segundo orden aparece la banda G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). Al igual que en el caso del alcohol furfurílico, la presencia de zonas de carbono amorfo y zonas de carbono grafitico se manifestó en la obtención de diferentes espectros Raman según la zona de la muestra que se enfocara. Por otra parte, el aumento del grado de ordenamiento estructural ($\text{Ni} > \text{Mn} \approx \text{Fe}$) se traduce en una disminución de la banda D, un

estrechamiento y desplazamiento a frecuencias menores de la banda G, y un estrechamiento y crecimiento de la banda G' (ver Figura 3.18).

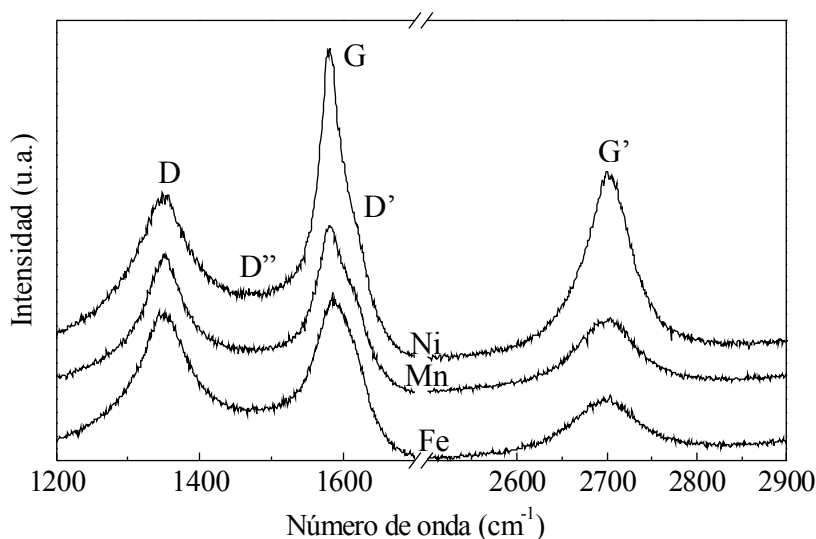


Figura 3.18. Espectros Raman de primer y segundo orden de las muestras CR-3M-500/900.

En la Figura 3.19 se representan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras CR-3M-500/900. Al igual que para el alcohol furfurílico, se trata de isothermas de tipo IV con ciclos de histéresis de tipo H2, y son el resultado de la contribución del carbono amorfo y de las nanoestructuras de carbono grafitico. Aquí también se observa una distribución de poros bimodal. Los máximos de la distribución de tamaños de poro se indican en la Tabla 3.5. El sistema de poros más pequeños presenta una distribución parecida para todos los metales, centrada en torno a 2.8 nm. El segundo sistema de poros presenta un valor entre 5.9 y 13 nm. La forma del ciclo de histéresis, con una rápida evaporación, sugiere de nuevo la existencia de constricciones en el sistema de poros, teniendo las mismas un tamaño menor de 4 nm.

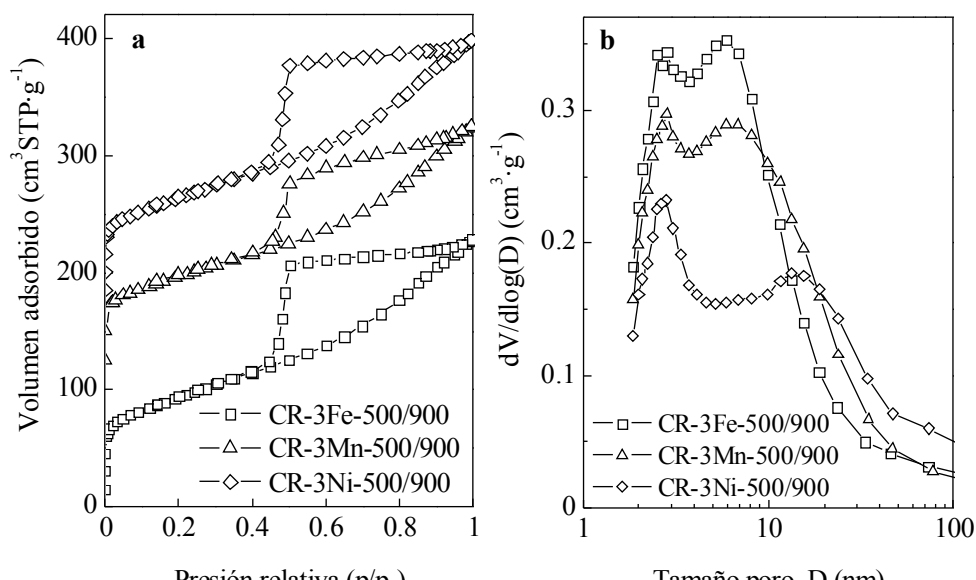


Figura 3. 19. Isotermas de adsorción – desorción de N₂ (a) y distribuciones de tamaño de poro (b) de las muestras CR-3M-500/900. En la Figura (a) las isotermas de CR-3Mn-500/900 y CR-3Ni-500/900 han sido desplazadas verticalmente 100 y 170 cm³·g⁻¹, respectivamente.

3.3.2.3. Influencia de la cantidad de metal empleada como catalizador

Algunos autores han indicado que un aumento del porcentaje de catalizador conlleva un aumento del grado de grafitización del carbono (Oya y col., 1979; Mochida y col., 1980; Oya y Marsh, 1982). En este trabajo se ha observado que la modificación de la relación molar metal/carbono entre 1 y 3 mmol metal·g⁻¹ C no influye significativamente en el grado de ordenamiento estructural de los materiales obtenidos. Esto se deduce a partir de los valores de L_c obtenidos (Tabla 3.6). Sin embargo, el aumento de la cantidad de catalizador de 3 a 5 mmol metal·g⁻¹ C da lugar a un aumento importante del grado de ordenamiento estructural. En la Figura 3.20 aparecen representados los espectros de difracción de rayos X de las muestras de carbono grafitizadas con Ni (Figura 3.20a) y Fe (Figura 3.20b), utilizando diferentes relaciones molares metal/carbono entre 1 y 5 mmol metal·g⁻¹ C. Según Oya y col. (1979), al aumentar la cantidad de catalizador empleada, podría generarse el componente-G (carbono grafitico, $2\theta = 26.5^\circ$) en lugar del componente-T_s ($2\theta \sim 26^\circ$) como consecuencia de la coalescencia y crecimiento de las

partículas de catalizador finamente divididas. Sin embargo, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la formación únicamente del componente $-T_s$.

Tabla 3.6. Características estructurales de las muestras de carbono gráfico CR-n(Ni/Fe)-500/900.

Código muestra	d_{002} (nm)	L_c (nm)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	δ_{KJS} (nm)
CR-1Ni-500/900	0.343	8.1	276	0.29	2.8/12
CR-3Ni-500/900	0.342	8.4	260	0.30	2.8/13
CR-5Ni-500/900	0.339	9.6	260	0.29	2.8/12
CR-1Fe-500/900	0.342	5.3	331	0.32	2.8/6.9
CR-3Fe-500/900	0.342	5.1	400	0.38	2.8/5.9
CR-5Fe-500/900	0.338	7.5	342	0.39	2.8/6.9

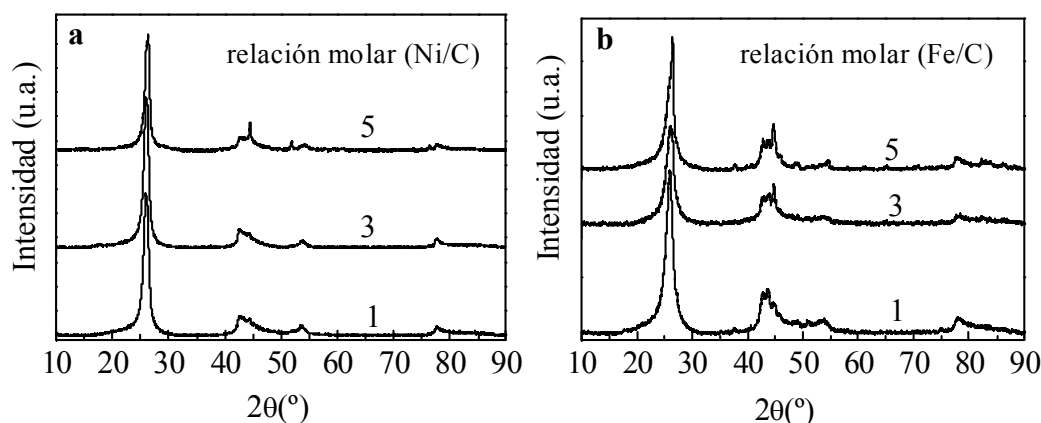


Figura 3.20. Espectros de rayos X de las muestras CR-nNi-500/900 (a) y CR-nFe-500/900 (b).

Independientemente de la cantidad de metal utilizada, los carbonos gráficos obtenidos presentan isothermas de tipo IV con ciclos de histéresis de tipo H2. Los valores de superficie específica, volumen de poros y tamaño de poro son similares en todos los casos (Tabla 3.6). Por tanto, un aumento de la cantidad de metal impregnado conlleva un aumento del grado de grafitización, pero sin afectar a las propiedades texturales.

3.3.2.4. Influencia de la temperatura de precarbonización

La fracción de carbono amorfo que se convierte en carbono grafitico durante el proceso de grafitización catalítica depende en gran medida de la temperatura usada en la etapa de precarbonización. El análisis de las muestras por TEM pone de manifiesto que, a medida que disminuye la temperatura de precarbonización, se incrementa la fracción de carbono grafitico. Así, mientras que las muestras precarbonizadas a 500°C están formadas casi exclusivamente por nanoestructuras grafiticas (Figuras 3.10b y 3.11b), las muestras precarbonizadas a 800°C (Figura 3.12b) contienen una alta proporción de carbono amorfo (componente-A). Estos resultados se ven así mismo corroborados por los datos deducidos de los análisis de difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Así, en los espectros de muestras precarbonizadas a temperatura $\geq 600^\circ\text{C}$ se observa que el pico (002) es menos intenso que el de muestras precarbonizadas a menor temperatura y, además, éste se encuentra superpuesto a un pico más ancho correspondiente al material amorfo, denominado componente-A según la nomenclatura de Oya y Marsh (1982) (Figura 3.21). Esto se pone también de manifiesto a partir de los análisis de las muestras por espectroscopía Raman. Se observa que, al analizar muchas regiones, en las muestras precarbonizadas a mayor temperatura hay una mayor proporción de espectros correspondientes a regiones poco ordenadas.

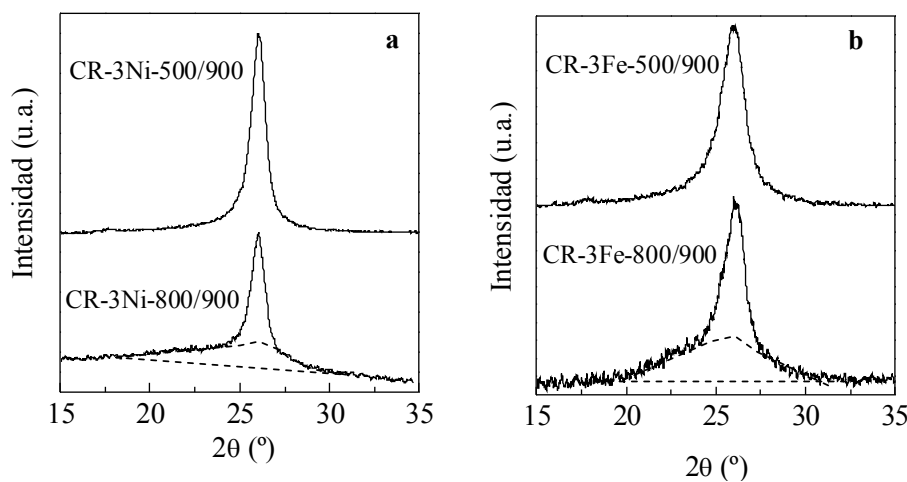


Figura 3.21. Reflexión (002) del difractograma de rayos X de CR-3Ni-Tp/900 (a) y CR-3Fe-Tp/900 (b).

El hecho de que al disminuir la temperatura de precarbonización aumente la proporción de carbono amorfo que es grafitizado catalíticamente puede estar relacionado con la presencia de una mayor proporción de grupos funcionales, tanto más abundantes cuanto menor es la temperatura de precarbonización (Figura 3.6). Así, la presencia de estos grupos funcionales puede favorecer la reducción de la sal metálica a temperaturas menores que en el caso de los carbonos precarbonizados a temperaturas superiores (Fievet y col., 1989; Hyeon, 2003). Paralelamente, durante el proceso de carbonización tiene lugar la sinterización de partículas metálicas, originándose partículas metálicas de catalizador de diámetro relativamente grande (Figura 3.10a y 3.11a), que son las responsables de la formación de las nanoestructuras de carbono grafitico tal y como constataron Oya y col. (1979). Esta hipótesis se ve corroborada por el hecho de que los materiales con menor proporción de carbono grafitico contienen nanopartículas metálicas de menor tamaño (< 15 nm) con respecto a las halladas en los carbonos más grafitizados (Figura 3.12a). Además, esas nanopartículas metálicas se encuentran más homogéneamente distribuidas en la matriz de carbono en el caso de los materiales con menor proporción de carbono grafitico (Figura 3.12a). Este hecho puede estar ocasionado por el confinamiento de las nanopartículas metálicas en los poros del carbono de partida, de modo que no pueden sinterizar y crecer al aumentar la temperatura. Así, se ha observado que, en los materiales con menor proporción de carbono grafitico, el tamaño de las nanopartículas de Ni (< 15 nm) es aproximadamente igual al tamaño del sistema de poros más grande de la distribución de poros bimodal del carbono de partida, CR-800 (17 nm). Esto no ocurre en el caso de los materiales obtenidos a partir de muestras carbonizadas a menor temperatura (v.g. CR-500 y CR-600), que poseen un único tamaño de poro en torno a 4.1 nm.

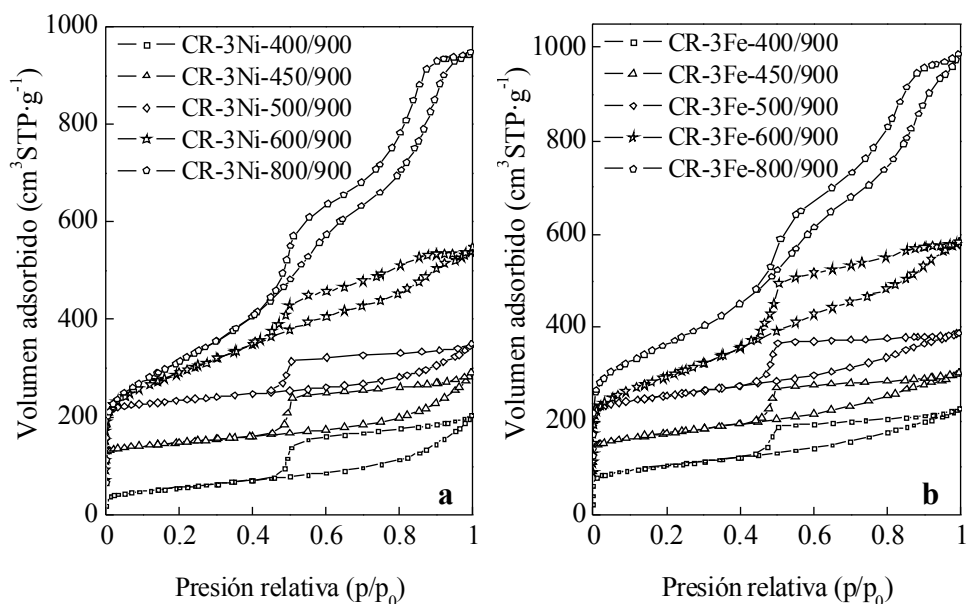


Figura 3.22. Isotermas de adsorción – desorción de N_2 de CR-3Ni-Tp/900 (a) y CR-3Fe-Tp/900 (b). En la Figura (a) las isotermas de CR-3Ni-800/900, CR-3Ni-600/900, CR-3Ni-450/900 y CR-3Ni-500/900 han sido desplazadas verticalmente 20, 50, 90 y 160 $cm^3 \cdot g^{-1}$, respectivamente. En la Figura (b) las isotermas de CR-3Fe-450/900 y CR-3Fe-600/900 han sido desplazadas verticalmente 70 $cm^3 \cdot g^{-1}$, y las de CR-3Fe-800/900 y CR-3Fe-500/900 han sido desplazadas 80 y 160 $cm^3 \cdot g^{-1}$, respectivamente.

En la Figura 3.22 se representan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras precarbonizadas a diferentes temperaturas y posteriormente carbonizadas con Ni y Fe a 900°C. Las características texturales de estos materiales se indican en la Tabla 3.7. Estos datos revelan que la estructura porosa de los carbonos grafitizados está muy influenciada por la temperatura de precarbonización. Así, al aumentar la temperatura de precarbonización de 400 a 800°C, las características porosas de los materiales grafitizados (superficie específica BET y volumen de poros) aumentan notablemente. Por ejemplo, la superficie específica BET aumenta desde $\sim 200 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ para CR-3Ni-400/900 hasta $1040 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ para CR-3Ni-800/900. Esta variación en las características texturales comienza a ser notable a partir de una temperatura de precarbonización de 600°C. Esto es consecuencia del hecho de que los materiales obtenidos a temperaturas $> 600^\circ\text{C}$ contienen una elevada proporción de carbono amorfo. Esto es coherente con los resultados

mostrados en las imágenes de TEM (Figura 3.12b) y en los espectros de difracción de rayos X (Figura 3.21). Evidentemente, la contribución del carbono amorfo a las propiedades texturales es más importante que la de las nanoestructuras de carbono grafítico. En contraste, los carbonos grafíticos obtenidos a una temperatura de precarbonización $< 600^{\circ}\text{C}$, tienen una superficie específica BET en el rango $200 - 400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y volúmenes de poro de $\sim 0.3 - 0.4 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabla 3.7). Las isothermas de adsorción de estas muestras presentan ciclo de histéresis de tipo H2, indicativo de una evaporación capilar retrasada y, por tanto, de la presencia de constricciones en la estructura mesoporosa. Por el contrario, las muestras precarbonizadas a $T \geq 600^{\circ}\text{C}$ presentan ciclos de histéresis de tipo H1. Independientemente de la temperatura de precarbonización empleada, los materiales presentan una distribución de poros bimodal. Ambos sistemas de poros se componen de mesoporos con tamaños en el rango $2.8 - 4.9 \text{ nm}$ y $6 - 17 \text{ nm}$ (Tabla 3.7).

Tabla 3.7. Características estructurales de las muestras de carbono grafítico CR-3(Ni/Fe)-Tp/900.

Código muestra	d_{002} (nm)	L_c (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	δ_{KJS} (nm)	σ^* ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
CR-3Ni-400/900	0.341	8.5	196	0.32	2.8/16	19.5
CR-3Ni-450/900	0.341	8.9	200	0.31	2.8/13	18.6
CR-3Ni-500/900	0.342	8.4	260	0.30	2.8/13	11.0
CR-3Ni-600/900	0.344	7.5	850	0.77	3.4/13	4.4
CR-3Ni-800/900	0.342	7.8	1040	1.43	4.8/17	3.4
CR-3Fe-400/900	0.339	4.7	363	0.35	2.8/6.9	10.7
CR-3Fe-450/900	0.343	4.9	360	0.36	2.8/6.9	10.4
CR-3Fe-500/900	0.342	5.1	400	0.38	2.8/5.9	7.6
CR-3Fe-600/900	0.338	6.5	790	0.79	3.7/16	4.9
CR-3Fe-650/900	0.340	6.6	760	0.67	4.1/12	4.4
CR-3Fe-800/900	0.342	5.4	1010	1.40	4.9/13	2.5

* Valor medido a $P = 7.1 \text{ MPa}$

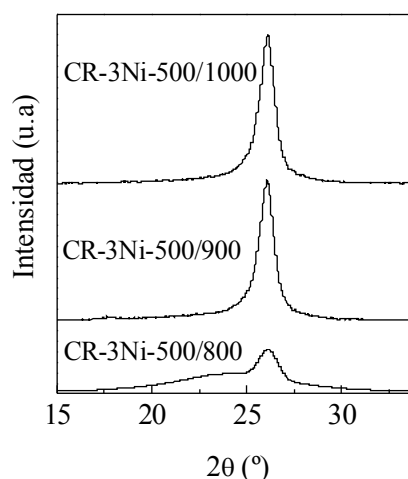
3.3.2.5. Influencia de la temperatura final de carbonización

En la Tabla 3.8 aparecen recogidas las características estructurales correspondientes a muestras obtenidas a diferentes temperaturas de carbonización (800, 900 y 1000°C). Estos materiales de carbono fueron preparados a partir de resina fenólica, empleando níquel como catalizador ($3 \text{ mmol metal} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$) y una temperatura de precarbonización de 500°C. Se puede apreciar que el aumento de la temperatura final de carbonización de 800 a 1000°C no influye significativamente en el grado de ordenamiento estructural de estos materiales (valores de L_c similares). En este sentido, Oya y Otani (1981) demostraron la elevada estabilidad de la estructura del componente-Ts frente a sucesivos tratamientos térmicos a temperaturas crecientes hasta 2830°C. No obstante, algunos catalizadores se comportan de manera diferente a temperaturas más elevadas debido a que: i) las partículas de catalizador pueden sinterizar y aglomerarse con el empleo de temperaturas elevadas, dejando de producirse el componente-Ts y siendo reemplazado por el componente-G; ii) otros catalizadores pueden llegar a fundirse.

Se ha observado que la temperatura final de carbonización influye notablemente en la proporción de material grafitico formado en este proceso. Así, para una temperatura de carbonización de 800°C (muestra CR-3Ni-500/800), el pico de rayos X correspondiente a la reflexión (002) es poco intenso y se encuentra superpuesto a una banda muy ancha asignable al carbono amorfo (componente-A) (Figura 3.23). Por el contrario, en el caso de las muestras carbonizadas a 900 y 1000°C, la reflexión (002) es muy intensa y la banda ancha correspondiente al carbono amorfo es prácticamente inexistente (Figura 3.23). Estos resultados parecen indicar que es necesario alcanzar cierta temperatura para que comience el proceso de grafitización catalítica de una manera apreciable. Posteriormente, a medida que aumenta la temperatura de carbonización, se incrementa la proporción de carbono grafitico generado. Resulta interesante mencionar que, a pesar de que la muestra carbonizada a 800°C presenta una elevada proporción de carbono amorfo, el desarrollo poroso de dicha muestra es similar al de las muestras carbonizadas a 900 y 1000°C. Este hecho se debe al bajo desarrollo poroso del precarbón de partida, obtenido a 500°C.

Tabla 3.8. Características estructurales de las muestras de carbono grafitico CR-3Ni-500/Tc.

Temperatura carbonización (°C)	Código muestra	d_{002} (nm)	L_c (nm)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	δ_{KJS} (nm)
800	CR-3Ni-500/800	0.340	8.0	463	0.30	2.1
900	CR-3Ni-500/900	0.342	8.4	260	0.30	2.8/13
1000	CR-3Ni-500/1000	0.341	8.3	243	0.33	2.8/12

**Figura 3.23.** Reflexión (002) del difractograma de rayos X de muestras carbonizadas a diferentes temperaturas.

3.3.3. Conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica de los materiales obtenidos se realizaron a partir de una cierta cantidad de polvo confinado en un molde cilíndrico. Las medidas se realizaron en un rango de presiones de 0.1 a 7.1 MPa. La conductividad eléctrica depende del grado de compresión, hecho muy bien documentado y que ha sido extensamente estudiado en relación con negros de carbono (Pantea y col., 2001). En el caso de las muestras aquí sintetizadas, la variación de la conductividad eléctrica con la presión aplicada se muestra en la Figura 3.24, donde aparecen representados los valores para 4 muestras diferentes. Puede apreciarse que, en el rango de presiones analizado, la

conductividad eléctrica aumenta prácticamente de manera lineal con la presión aplicada. Ello es debido a que al aumentar la presión, hay una compactación de las partículas que constituyen el polvo, que hace que aumenten los contactos eléctricos entre las partículas, lo que se traduce en un incremento de la conductividad eléctrica.

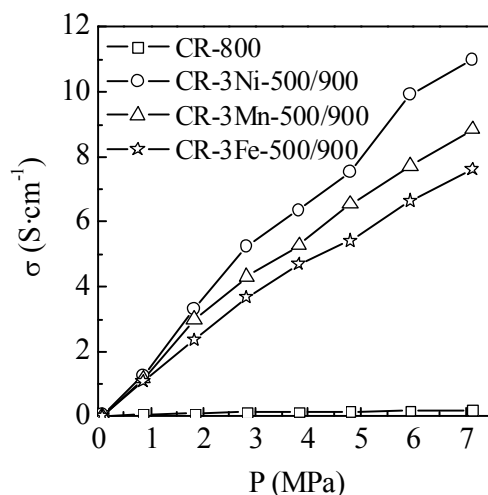


Figura 3.24. Variación de la conductividad eléctrica con la presión aplicada para diferentes muestras de carbono grafritizadas catalíticamente.

En las Tablas 3.1 y 3.7 aparecen recogidos los valores de conductividad de las diferentes muestras para una presión de 7.1 MPa. Este valor de presión fue seleccionado con fines comparativos. A esta presión, la fracción de empaquetamiento de las muestras medidas está en torno a 0.25 ± 0.05 . Las muestras de carbono que no han sido grafritizadas poseen conductividades eléctricas muy bajas. Así, se midió un valor de $\sigma = 0.19 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para la muestra de resina fenólica carbonizada a 800°C (CR-800), y en el caso de las muestras carbonizadas a 500 y 600°C (CR-500 y CR-600, respectivamente) la conductividad fue prácticamente indetectable con nuestro equipo de medida ($< 7\cdot 10^{-6}$ y $< 2\cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente). En el caso de las muestras grafritizadas, se observa un notable incremento de la conductividad eléctrica. En estos materiales la conductividad está fuertemente influenciada por la temperatura de precarbonización empleada (Figura 3.25). Así, los materiales precarbonizados a más baja temperatura presentan

mayores conductividades ($19.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para CR-3Ni-400/900) que los precarbonizados a mayor temperatura ($3.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para CR-3Ni-800/900). Evidentemente, esta variación es una consecuencia de la dependencia entre la conductividad eléctrica y el porcentaje de zonas grafitizadas presentes en los materiales grafitizados. Estas observaciones sugieren que las muestras obtenidas a partir de materiales precarbonizados a baja temperatura poseen una mayor proporción de carbono grafitico. Esta observación es coherente con los resultados obtenidos con otras técnicas (TEM, XRD y Raman), en las que se pone de manifiesto que la proporción de material grafitizado presente en los carbonos grafitizados depende de forma muy acusada de la temperatura de precarbonización. Por razones comparativas, se determinó la conductividad eléctrica de un negro de carbono (Vulcan XC-72R), ampliamente usado como soporte de electrocatalizadores. El valor obtenido para este material a una presión de 7.1 MPa (fracción de empaquetamiento ~ 0.5) fue de $8.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Los materiales grafiticos preparados a partir de carbonos obtenidos a temperatura $\leq 500^\circ\text{C}$ presentan en muchos casos conductividades mayores que la medida para este negro de carbono.

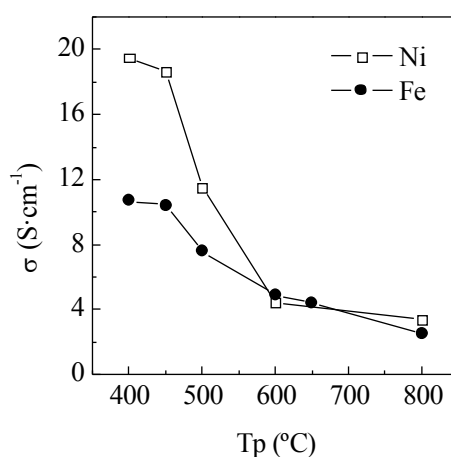


Figura 3.25. Variación de la conductividad eléctrica (medida a 7.1MPa) con la temperatura de precarbonización, para las muestras de carbono grafitico obtenidas a partir de resina fenólica y Ni y Fe como catalizadores.

3.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas de los resultados descritos en este capítulo son las siguientes:

- El empleo conjunto de las técnicas de nanomoldeo y grafitización catalítica ha permitido sintetizar carbonos mesoporosos con una alta proporción de estructuras gráficas. Adicionalmente, este tipo de materiales posee un buen desarrollo textural (porosidad accesible, elevada superficie específica y alto volumen de poros).
- Se ha demostrado que el procedimiento usado para preparar este tipo de materiales gráficos es muy versátil y puede ser utilizado con varios tipos de precursores de carbono (v.g. alcohol furfurílico, resina fenólica y sacarosa). Adicionalmente se demuestra que este tipo de materiales gráficos pueden ser obtenidos mediante tratamientos térmicos a temperaturas moderadas ($< 1000^{\circ}\text{C}$).
- De entre los metales ensayados como catalizadores de grafitización, el níquel, cobalto, manganeso y hierro demostraron poseer una alta actividad catalítica. En contraste, el cromo, cerio, cobre y aluminio no muestran ninguna actividad catalítica en el rango de temperatura usado en este trabajo ($< 1000^{\circ}\text{C}$).
- El grado de grafitización, evaluado a partir del parámetro L_c , depende del metal usado como catalizador y sigue la secuencia: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} \approx \text{Fe}$.
- La disminución de la temperatura de precarbonización origina un aumento importante de la fracción de carbono que es grafitizado catalíticamente. Así, el empleo de una temperatura de precarbonización $\leq 500^{\circ}\text{C}$ permite obtener materiales compuestos casi exclusivamente de nanoestructuras gráficas.

- Las características texturales de los carbonos grafitizados son independientes del tipo de metal usado como catalizador, pero dependen de forma acusada de la temperatura de precarbonización empleada.
- Los carbonos grafiticos aquí preparados presentan valores de conductividad eléctrica de hasta $19.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (7.1 MPa). Estos valores de conductividad son dos órdenes de magnitud superiores a los de los carbonos amorfos.

3.5. REFERENCIAS

Álvarez, S.; Fuertes, A.B. *Template synthesis of mesoporous carbons with tailorable pore size and porosity*. Carbon, vol. 42, 437-40, 2004.

Angoni, K. *Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra*. Carbon, vol. 31, 537-47, 1993.

Angoni, K. *A study of highly ordered carbons by use of macroscopic and microscopic Raman spectroscopy*. J. Mater. Sci., vol. 33, 3693-8, 1998.

Beyssac, O.; Goffé, B.; Petitet, J.P.; Froigneux, E.; Moreau, M.; Rouzaud, J.N. *On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part A, vol. 59, 2267-76, 2003.

Celzard A.; Marêché, J.F; Payot, F.; Furdin, G. *Electrical conductivity of carbonaceous powders*. Carbon 2002, 40, 2801-2815.

Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J. Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. *Raman microprobe studies on carbon materials*. Carbon, vol. 32, 1994, 1523-32.

Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. *Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials*. J. Mater. Chem., vol. 8, 2875-9, 1998.

Fievet, F.; Lagier, J.P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. *Homogeneous and heterogeneous nucleation in the polyol process for the preparation of metal nanoparticles*. Solid State Ionics, vol. 32-33, 198-205, 1989.

Fischbach, D.B. *Chemistry and Physics of Carbon*. Edited by P. L. Walker Jr., Vol. 7, pp. 83. Marcel Dekker, New York, 1971.

Fuertes, A.B. Nevskaya, D.M. *Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructures silica as template*. Microp. Mesop. Mater., vol. 62, 177-90, 2003.

Fuertes, A.B.; Álvarez, S. *Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates*. Carbon, 42, 3049-55, 2004.

Fuertes, A.B. *Low-cost synthetic route to mesoporous carbons with narrow pore size distributions and tunable porosity through silica xerogel templates*. Chem. Mater., vol. 16, 449-55, 2004.

Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press: New York, 1982.

Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Pérez-Ramírez, J. *Comments on "Vanadium- and chromium-containing mesoporous MCM-41 molecular sieves with hierarchical structure"*. Letter in Microp. Mesop. Mater., vol. 51, 75-8, 2002.

Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Pérez-Ramírez, J. *Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis*. Microp. and Mesop. Mater., vol. 60, 1-17, 2003.

Han, S.; Yun, Y.; Park, K.; Sung, Y.; Hyeon, T. *Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes*. Advanced Materials, vol. 15, 1922-5, 2003.

Hanzawa, Y.; Hatori, H.; Yoshizawa, N.; Yamada, Y. *Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment*. Carbon, vol. 40, 575-81, 2002.

Holopainen, T.; Alvila, L.; Rainio, J.; Pakkanen, T.T. *IR Spectroscopy as a Quantitative and Predictive Analysis Method of Phenol-Formaldehyde Resol Resins*. J. Appl. Polym. Sci., vol. 69, 2175-85, 1998.

Hong, S.E.; Kim, D.-K.; Jo, S.M.; Kim, D.Y.; Chin, B.D.; Lee, D.W. *Graphite nanofibers prepared from catalytic graphitization of electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibers and their hydrogen storage capacity*. Catal. Today, vol. 120, 413-9, 2007.

Hyeon, T. *Chemical synthesis of magnetic nanoparticles*. Chem. Commun, 927-34, 2003.

Hyeon, T.; Han, S.; Sung, Y.; Park, K.; Kim, Y. *High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 42, 4352-6, 2003.

Inagaki M. *New carbons. Control of structure and functions*. Amsterdam: Elsevier; 2000, 14.

Jiao, J.; Seraphin, S.; Wang, X.; Withers, J.C. *Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles*. J. Appl. Phys., vol. 80, 103-8, 1996.

Jun, S.H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Oshuna, T.; Terasaki, O.J. *Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure*. Am. Chem. Soc., vol. 122, 10712-3, 2000.

Kasahara, N.; Shiraishi, S.; Oya, A. *Heterogeneous graphitization of thin carbon fiber derived from phenol-formaldehyde resin*. Carbon, vol. 41, 1654-6, 2003.

Kim, S.-S.; Pinnavaia, T.J. *A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves*. Chem. Commun., vol. 1, 2418-9, 2001.

- Kim, T.; Park, I.; Ryoo, R. *A synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4375-9, 2003.
- Kim, C.H.; Lee, D.K.; Pinnavaia, T.J. *Graphitic Mesostructured Carbon Prepared from Aromatic Precursors*. *Langmuir*, vol. 20, 5157-9, 2004.
- Krivoruchko, O.P.; Zaikovskii, V.I. *Formation of liquid phase in the carbon-metal system at unusually low temperature*. *Kinetics and Catalysis* 1998, 39, 561-570.
- Ko, T-H; Kuo, W-S.; Chang, Y-H. *Microstructural changes of Phenolic Resin during Pyrolysis*. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, 1084-9, 2001.
- Lee, J.; Han, S.; Hyeon, T. *Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates*. *J. Mater. Chem.*, vol. 14, 478-86, 2004.
- Lespade, P.; Marchand, A.; Couzi, M; Cruege, F. *Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman*. *Carbon*, vol. 22, 375-85, 1984.
- Li, W.; Liang, C.; Zhou, W.; Qiu, J.; Zhou, Z.; Sun, G.; Xin, Q. *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells*. *J. Phys. Chem. B.*, vol. 107, 6292-9, 2003.
- Maldonado-Hodar, F.J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Hanzawa, Y.; Yamada, Y. *Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals*. *Langmuir*, vol. 16, 4367-73, 2000.
- Marsh, H.; Warburton, A.P. *Catalysis of graphitisation*. *J. Appl. Chem.*, vol. 20, 133-42, 1970.
- Marsh, H.; Crawford, D.; Taylor, D.W. *Catalytic Graphitization by iron of isotropic carbon from polyfurfuryl alcohol, 725-1099 K. A high resolution electron microscope study*. *Carbon*, vol. 21, 81-87, 1983.

Mochida, I.; Ohtsubo, R.; Takeshita, K.; Marsh, H. *Catalytic graphitization of graphitizable carbon by chromium, manganese and molybdenum oxides*. Carbon, vol. 18, 25-30, 1980a.

Mochida, I.; Ohtsubo, R.; Takeshita, K.; Marsh, H. *Catalytic graphitization of non-graphitizable carbon by chromium and manganese oxides*. Carbon, vol. 18, 117-3, 1980b.

Oya, A.; Marsh, H. *Review phenomena of catalytic graphitization*. J. Mater. Sci., vol. 17, 309-22, 1982.

Oya, A.; Otani, S. *The effects of aluminum on structural development of a carbon derived from phenolic resin*. Carbon, vol. 14, 191-4, 1976.

Oya, A.; Otani, S. *Three phase catalytic graphitization of a phenolic resin carbon by use of nickel particles*. Carbon, vol. 16, 153-4, 1978.

Oya, A.; Otani, S. *Catalytic graphitization of carbons by various metals*. Carbon, vol. 17, 131-7, 1979.

Oya, A.; Otani, S. *Influences of particle size of metal on catalytic graphitization of non-graphitizing carbons*. Carbon, vol. 19, 391-400, 1981.

Oya, A.; Yoshida, S.; Alcañiz-Monje, J.; Linares-Solano, A. *Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt*. Carbon, vol. 33, 1085-90, 1995.

Ozaki, J.; Mitsui, M.; Nishiyama, Y. *Carbonization of ferrocene containing polymers and their electrochemical properties*. Carbon, vol. 36, 131-5, 1998.

Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Summchen, L.; Roy, C. *Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry*. Carbon, vol. 39, 1147-58, 2001.

Ryoo, R.; Joo, S.H.; Jun, S. *Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation*. Phys. Chem. B, vol. 103, 7743-6, 1999.

Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U. *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials. Spectral analysis and structural information*. Carbon, vol. 43, 1731-42, 2005.

Saito, Y. *Nanoparticles and filled nanocapsules*. Carbon, vol. 33, 979-88, 1995.

Steigerwalt, E.S.; Deluga, G.A.; Cliffel, D.E.; Lukehart, C.M. *A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst*. J. Phys. Chem. B., vol. 105, 8097-101, 2001.

Tompsett, G.A.; Krogh, L.; Griffin, D.W.; Conner, W.C. *Hysteresis and scanning behaviour of mesoporous molecular sieves*. Langmuir, vol. 21, 8214-25, 2005.

Trick, K.A.; Saliba, T.E. *Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite*. Carbon, vol. 33, 1509-15, 1995.

Warren, B.E.; Bodenstein, P. *The diffraction pattern of fine particle carbon blacks*. Acta Crystal., vol. 18, 282-6, 1965.

Xia, Y.; Mokaya, R. *Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapour deposition method*. Adv. Mater., vol. 16, 1553-8, 2004.

Yokokawa, C.; Hosokawa, K.; Takegami, Y. *Low temperature catalytic graphitization of hard carbon*. Carbon, vol. 4, 459-65, 1966.

Zhong, Z.; Chen, H.; Tang, S.; Ding, J.; Lin, J.; Tan, K. *Catalytic growth of carbon nanoballs with and without cobalt encapsulation*. Chem. Phys. Lett., vol. 330, 41-7, 2000.

CAPÍTULO 4. PREPARACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO GRAFÍTICO MEDIANTE GRAFITIZACIÓN CATALÍTICA DE SACÁRIDOS TRATADOS HIDROTERMALMENTE

4.1. INTRODUCCIÓN

Los materiales de carbono se pueden sintetizar con una gran variedad de microestructuras, texturas, cristalinidad y morfología, mediante la adecuada selección de los precursores de carbono y de los procesos de preparación. De entre las posibles morfologías del carbono, las esferas de carbono con tamaño micrométrico (1 – 10 μm) o nanométrico (< 500 nm) y con diferentes estructuras, están atrayendo en los últimos años una gran atención debido a sus excelentes propiedades y potenciales aplicaciones. Así, por ejemplo, las esferas de carbono micrométricas se han empleado con éxito como ánodos para baterías de ión-Li (Wang y col., 2001; Wang y col., 2002; Hu y col., 2005) o como soportes de electrocatalizadores (Yang y col., 2005). Otras posibles aplicaciones se encuentran en el campo de la biomedicina (liberación de medicamentos o biodiagnos), como moldes para fabricar esferas huecas o en cristales fotónicos (Zheng y col., 2006).

La síntesis de partículas esféricas de carbono se puede lograr por diferentes métodos: i) deposición química en fase vapor (CVD) (Qian y col., 2004; Miao y col., 2004; Wang y col., 2007; Aili y col., 2007), ii) pirólisis de hidrocarburos (Jin col., 2005), iii) técnica de template, empleando como molde MCM-48 (Terrés y col., 2005), MSU-1 (Fuertes y Álvarez, 2004), HMS (ver Capítulo 1) o SBA-15, iv) tratamiento hidrotermal de sacáridos y posterior carbonización (Wang y col., 2001; Wang y col., 2002; Hu y col., 2005), v) carbonización a presión de diversos precursores orgánicos (Inagaki y col., 1988; Washiyama y col., 1988) y vi) carbonización en presencia de óxidos metálicos de

múltiples valencias (MVOCC) (Kang y Wang, 1996). De entre todos los métodos mencionados, el método desarrollado por Wang y col. (2001) resulta muy atractivo debido a su simplicidad y su bajo coste. Estos autores consiguieron sintetizar partículas de carbono con morfología esférica perfecta y tamaño uniforme (0.25 – 5.0 μm) mediante tratamiento hidrotermal de sacarosa a 190°C en un autoclave y posterior carbonización a 1000°C en atmósfera de argón. De este modo, se logró modular el tamaño de las esferas mediante la variación del tiempo de residencia y la concentración de la disolución inicial de sacarosa. Posteriormente, Hu y cols. (2005) obtuvieron, siguiendo esta metodología, partículas de carbono esféricas, con una distribución de tamaños de partícula más estrecha (2 – 4 μm), mediante tratamiento hidrotermal de sacarosa. No obstante, este procedimiento requiere el empleo de un surfactante, un cosurfactante y un disolvente orgánico, con la consiguiente complejidad que ello implica. Recientemente, estos mismos autores sintetizaron nanoesferas (100 – 200 nm) mediante tratamiento hidrotermal de sacarosa en presencia de poliacrilamida (Hu y col., 2007). En este capítulo, se aplicará la metodología descrita por Wang y col. (2001) para la síntesis de microesferas de carbono a partir de sacáridos. Se mostrará que es posible la síntesis de materiales carbonosos compuestos por partículas esféricas, con una gran variedad de tamaños y una distribución de tamaños estrecha, mediante tratamiento hidrotermal de diferentes sacáridos (glucosa, sacarosa y almidón), sin necesidad de añadir ningún surfactante ni otra sustancia adicional.

La síntesis de materiales de carbono que combinen una elevada área superficial con una estructura cristalina (buena conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión) está cobrando gran interés debido a su potencial uso como soporte de electrocatalizadores y en otras aplicaciones electroquímicas. En principio, los materiales de carbono compuestos por estructuras gráficas cumplen esos requisitos. Algunos de los métodos de síntesis de esferas de carbono anteriormente mencionados conducen a la obtención de carbono gráfico (Miao y col., 2004; Inagaki y col., 1988; Kang y Wang, 1996). Tal es el caso de la deposición química en fase vapor, la carbonización a presión (y posterior tratamiento térmico a temperatura elevada) o la carbonización en presencia de óxidos metálicos de múltiples valencias. Sin embargo, frente a estos métodos, la técnica de la grafitización

catalítica, ya introducida en el Capítulo 3, constituye una vía sencilla y económica. Dicha técnica permite la síntesis de materiales de carbono con estructuras gráficas mediante la carbonización a temperatura moderada ($< 1000^{\circ}\text{C}$) de un precursor de carbono en presencia de un metal con actividad catalítica en el proceso de la grafitización. En este capítulo, se demostrará que las microesferas de carbono obtenidas hidrotermalmente a partir de diferentes sacáridos son precursores que, debido a su alta densidad de grupos funcionales oxigenados, resultan especialmente idóneos para obtener carbonos gráficos mediante grafitización catalítica, empleando Ni como catalizador de grafitización.

4.1.1. Objetivos

De acuerdo con todo lo expuesto en la introducción, el **objetivo fundamental** de este capítulo es la síntesis de materiales carbonosos compuestos por micropartículas esféricas y su posterior transformación en nanoestructuras de carbono gráfico (NCGs) mediante un proceso de grafitización catalítica.

Como **objetivos específicos** se plantean:

- e) Modular el tamaño de las microesferas carbonosas mediante la modificación de diferentes parámetros de operación (tipo de sacárido, concentración de la disolución acuosa de sacárido, temperatura de tratamiento hidrotermal y tiempo de reacción).
- f) Obtener materiales de carbono que posean estructuras gráficas a partir de tratamientos térmicos a relativamente bajas temperaturas (900°C), en presencia de níquel.
- g) Extraer las nanoestructuras de carbono gráfico embebidas en los materiales carbonizados.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

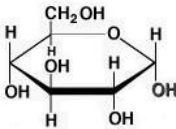
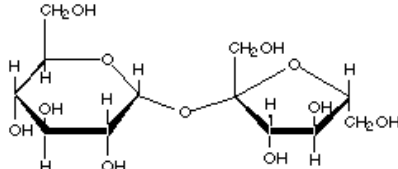
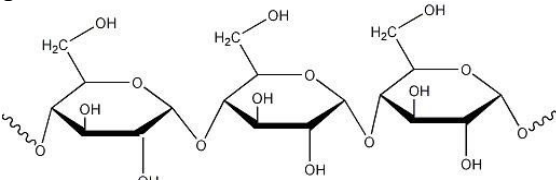
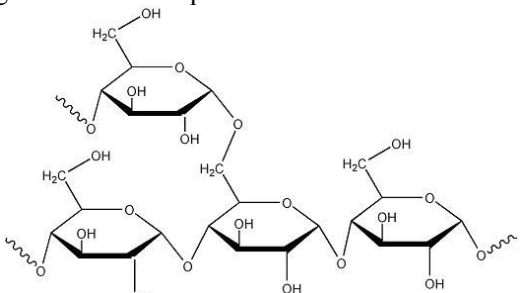
4.2.1. Preparación de los materiales de *pseudocarbono* a partir de sacáridos

Los materiales resultantes del tratamiento hidrotermal de los sacáridos no son carbono propiamente dicho, sino que contienen abundantes grupos funcionales oxigenados y una estructura polimérica. Es por ello que se empleará el término *pseudocarbono* en lugar de carbono.

Los materiales de *pseudocarbono* fueron obtenidos mediante tratamiento hidrotermal de 3 sacáridos: α -D-glucosa (96%, Aldrich), D(+)-sacarosa (Rectapur, Prolabo) y almidón de patata (Sigma-Aldrich). Para ello, se siguió el procedimiento descrito por Wang y col. (2001; 2002). Una determinada cantidad del sacárido se disolvió en 50 mL de agua destilada. A continuación, se introdujo la disolución en un autoclave de acero inoxidable con una camisa de Teflón y se mantuvo a una determinada temperatura durante cierto tiempo. La concentración de la disolución acuosa de sacárido, la temperatura de tratamiento hidrotermal y el tiempo de tratamiento serán los tres parámetros de operación. Transcurrido el tiempo establecido, se centrifugó el sólido obtenido y se lavó con agua destilada y acetona. Finalmente, se secó el sólido a 100°C durante 2 horas. Las muestras así obtenidas se denominaron GH-c-T/t para la glucosa, SH-c-T/t para la sacarosa y AH-c-T/t para el almidón, siendo **c** la concentración de la disolución acuosa del sacárido en mol·L⁻¹, **T** la temperatura de tratamiento hidrotermal en °C y **t** el tiempo de tratamiento en horas.

La estructura química de los diferentes sacáridos empleados se indica en la Tabla 4.1. Mientras que la glucosa es un monosacárido, la sacarosa es un disacárido formado por una molécula de glucosa y otra de fructosa. Por su parte, el almidón es una mezcla de dos polisacáridos de glucosa muy similares, la amilosa y la amilopectina.

Tabla 4.1. Estructura química de la glucosa, sacarosa y almidón.

Compuesto	Estructura química
α -D-glucosa	
D(+)-sacarosa	
Almidón	Segmento de amilosa:
	
Almidón	Segmento de amilopectina:
	

4.2.2. Preparación de los materiales de carbono gráfico a partir de los sacáridos tratados hidrotermalmente

Los materiales de *pseudocarbono* fueron impregnados con nitrato de níquel disuelto en etanol. Se impregnaron de modo que el carbono final (después de carbonizar a 900°C) contuviera 2 mmol de $\text{Ni} \cdot \text{g}^{-1} \text{C}$ ($\sim 10\%$ en peso de Ni). Para ello, se determinó mediante TGA el rendimiento en carbono de los diferentes materiales, que resultó ser de $\sim 50\%$ en

todos los casos (50 g C/100 g *pseudocarbono*). A continuación, los *pseudocarbonos* impregnados con la sal metálica se trataron térmicamente en atmósfera de N₂ a 900°C durante 3 horas, siguiendo una velocidad de calentamiento de 3°C·min⁻¹. El carbono resultante se trató con HCl 20 % a temperatura ambiente durante 15 horas para eliminar el metal y, finalmente, se lavó con agua destilada para eliminar el HCl residual, y se secó en aire a 120°C. Estas muestras se denominaron anteponiendo C al código anteriormente mencionado.

Los carbonos grafitizados catalíticamente fueron sometidos a una oxidación en fase líquida con el fin de extraer las nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs). Para ello, se empleó una disolución ácida de permanganato potásico con una relación molar H₂O/H₂SO₄/KMnO₄ = 1:0.02:0.006. Por cada gramo de carbono se emplearon 225 mL de la disolución oxidante. La mezcla se calentó y se tuvo a reflujo con agitación magnética durante 2 horas. El producto sólido se separó por centrifugación y se lavó con agua destilada. A continuación, se lavó varias veces con HCl 10 % con el fin de eliminar el MnO₂ formado como consecuencia de la reducción del permanganato ($\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Finalmente, se lavó con abundante agua destilada para eliminar el HCl residual y se secó en aire a 120°C. Las muestras finalmente obtenidas se denominaron añadiendo el sufijo -ox a los códigos de los carbonos grafitizados catalíticamente.

4.2.3. Caracterización de los materiales

4.2.3.1. Adsorción física de gases

Las características texturales de los materiales se analizaron mediante adsorción física de N₂ a -196°C según la metodología descrita en el Capítulo 1 de esta memoria.

4.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite conocer la morfología y el tamaño de las partículas que constituyen los materiales sintetizados. La estimación del tamaño de partícula, así como de la distribución de tamaños de partícula, se hizo mediante la medida de ~ 100 partículas/muestra con el fin de obtener resultados representativos. Las imágenes de SEM se obtuvieron con el microscopio descrito en el Capítulo 1.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite observar con mayor detalle el tipo de estructuras gráficas formadas. Así mismo, permite analizar la eficacia del proceso de oxidación en la eliminación del carbono amorfo. Las micrografías de TEM se obtuvieron en un microscopio JEOL (JEM-2000 FX) que operaba a 200 kV.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) fueron hechas en el modo “*002 lattice fringes*” en un microscopio JEOL (JEM-3000 F) que operaba a 300kV. Esta técnica proporciona imágenes que permiten observar el perfil de las capas gráficas.

Las imágenes de difracción de electrones de área seleccionada (*SAED pattern*) permiten evaluar el grado de cristalinidad de una estructura, lo que se manifiesta en la presencia de puntos o anillos de difracción. Dichas imágenes fueron obtenidas con el mismo microscopio que las imágenes de TEM.

4.2.3.3. Difracción de rayos X

La naturaleza gráfica de los carbonos sintetizados se analizó a partir de los espectros de difracción de rayos X en el rango de $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$. Dichos espectros se obtuvieron con el difractómetro descrito en el Capítulo 1 de esta memoria.

El cálculo de la distancia entre dos planos cristalográficos de la familia de planos (002), d_{002} , así como del tamaño de los cristales de grafito en la dirección del eje c , L_c , se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3 de la presente memoria. Por su parte, el tamaño de los cristales de grafito en la dirección del eje a , L_a , se obtuvo aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción (110). En este caso, se empleó $k = 1.84$, valor propuesto por Warren y Bodenstein (1965).

4.2.3.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite evaluar el grado de ordenamiento estructural de los materiales carbonosos. Para ello, se van a considerar la anchura e intensidad relativa de las bandas observadas en el espectro Raman de primer orden como parámetros indicativos del grado de ordenamiento estructural (Lespade y col., 1984). Con este fin, las tres bandas del espectro Raman de primer orden fueron ajustadas a una función de tipo Lorentziano. Esta técnica va a permitir, además, analizar la eficacia del tratamiento oxidativo en la eliminación del carbono amorfo, lo que se refleja en la obtención del mismo tipo de espectro Raman independientemente de la zona de la muestra que se enfoque. Los espectros Raman se obtuvieron con el equipo descrito en el Capítulo 3 de esta memoria.

4.2.3.5. Espectroscopia IR

Los espectros IR fueron obtenidos con el equipo descrito en el Capítulo 3.

4.2.3.6. Análisis elemental

El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno de los diferentes materiales de carbono se determinó con el dispositivo experimental descrito en el Capítulo 2.

3.2.3.7. Análisis termogravimétrico

Los experimentos de termogravimetría permiten conocer el contenido en cenizas de una muestra. Para ello, las muestras se tratan térmicamente en atmósfera de aire hasta 800°C siguiendo una velocidad de calentamiento de 10°C·min⁻¹. Estos experimentos se realizaron en un analizador termogravimétrico C. I. Electronics.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La metodología de síntesis de las nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs) a partir de los diferentes sacáridos se ilustra en la Figura 5.1. El procedimiento se basa en dos etapas fundamentales: i) tratamiento hidrotermal de los sacáridos y ii) grafitización catalítica de los materiales carbonosos (*pseudocarbonos*) resultantes del tratamiento hidrotermal de los sacáridos. La segunda etapa se compone, a su vez, de los siguientes pasos: a) impregnación del *pseudocarbono* con una sal metálica, b) carbonización del material impregnado y c) extracción de las nanoestructuras de carbono grafitico. El sólido final se compone básicamente de nanoespirales de carbono grafitico, como se verá más adelante, con lo que se hablará de nanoespirales de carbono grafitico o ECGs, denominadas así por su morfología claramente análoga a una espiral. No obstante, en el sólido final coexiste también una pequeña proporción de otros tipos de nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs): nanocápsulas y nanocintas. Las nanocápsulas consisten en cápsulas de tamaño nanométrico, resultantes de la eliminación de la nanopartícula metálica que estaban encerrando en su interior. En el caso de las nanocintas, la partícula metálica no estaría completamente rodeada de material grafitico, de modo que al eliminar el metal queda una cinta o tira de material grafitico.

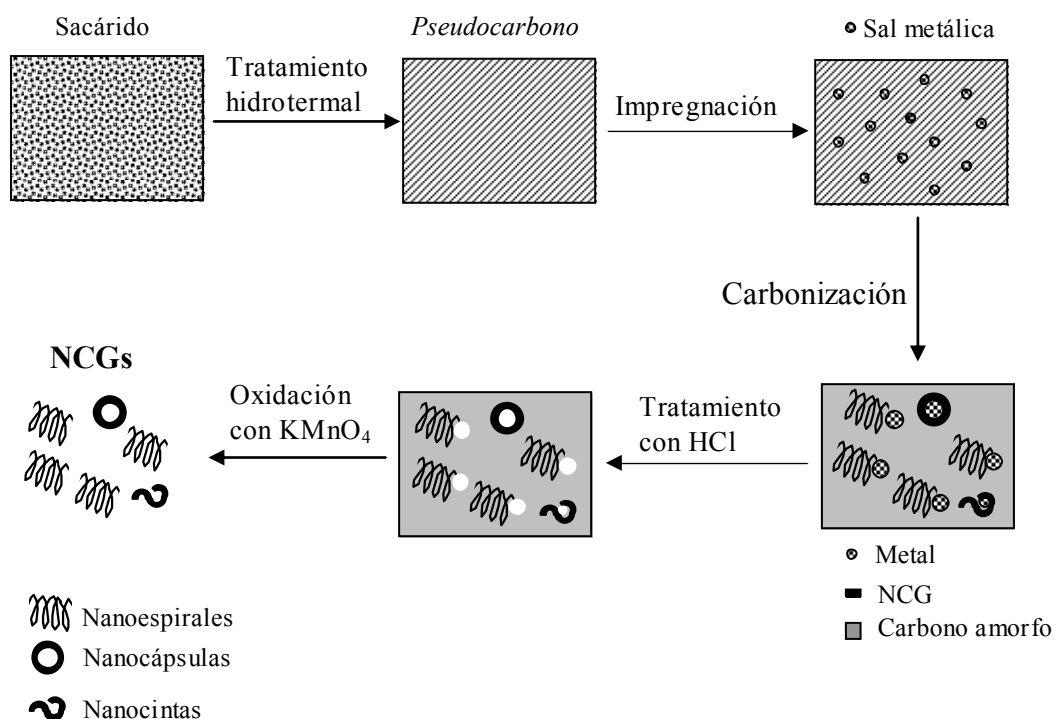


Figura 4.1. Procedimiento general de síntesis de las NCGs.

4.3.1. Materiales de *pseudocarbono* obtenidos mediante tratamiento hidrotermal de sacáridos

4.3.1.1. Tratamiento hidrotermal de glucosa

Sun y Li (2004) mencionaron la influencia que la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración de la disolución de glucosa tienen sobre el tamaño de las partículas que constituyen el sólido final, si bien estos autores sólo muestran resultados sobre la influencia del tiempo (2 – 10 h), manteniendo la temperatura y concentración de glucosa constante en 160°C y 0.5 M, respectivamente. En el presente trabajo, se va a estudiar la influencia de los tres parámetros sobre el tamaño de partícula del sólido final. No

obstante, dada su gran influencia, la temperatura será el parámetro analizado con mayor detalle.

a) Influencia de la temperatura de tratamiento hidrotermal

En una primera fase, se realizaron experimentos en los que se modificó la temperatura de tratamiento hidrotermal (170 – 230°C), manteniendo la concentración de la disolución de glucosa y el tiempo de tratamiento constantes (0.5 M y 4.5 h, respectivamente).

El tratamiento hidrotermal de la glucosa a $T \leq 160^\circ\text{C}$ no originó ningún residuo sólido. No obstante, se observó un cambio de color de la disolución, que pasó de transparente a naranja-rojizo, así como un incremento de su viscosidad. Esto indica la formación de algunos compuestos aromáticos y oligosacáridos (Sakaki y col., 1996). Entre ellos, está el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), compuesto soluble en agua y de color parduzco (Kabyemela y col., 1999; Aida y col., 2007). Para $T \geq 170^\circ\text{C}$ ya se observa la aparición de un residuo sólido. El análisis de dicho sólido mediante espectroscopía IR pone de manifiesto que, durante el tratamiento hidrotermal de la glucosa, tiene lugar la deshidratación y aromatización de la misma (Wang y col., 2001 y 2002; Sun y Li, 2004), de modo que se origina un material sólido con un alto contenido en carbono. Denominamos a este material como *pseudocarbono* (PC) dado que no es un verdadero carbono, ya que contiene numerosos grupos funcionales oxigenados, como ponen de relieve los espectros IR mostrados en la Figura 4.2. La aparición en el residuo sólido PC de dos bandas a 1710 y 1620 cm^{-1} , atribuidas a vibraciones C=O y C=C respectivamente, corroboran la aromatización de la glucosa durante el tratamiento hidrotermal (Sun y Li, 2004; Sun y Li, 2005). Las bandas en el rango 1000 – 1300 cm^{-1} , que incluyen las vibraciones de estiramiento o tensión C-OH y de deformación O-H, implican la existencia de un gran número de grupos hidroxilo residuales. Estos grupos favorecerán la impregnación de la muestra con la sal metálica, como se mostrará más adelante. El descenso de la intensidad de estas bandas con respecto a la glucosa indica que el proceso de aromatización transcurre a través de un proceso de deshidratación (Sakaki y col., 1996). Por otra parte, las bandas a $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ y 3000 - 3700 cm^{-1} corresponden a la

vibración de tensión C-H (CH_2 alifáticos) y O-H respectivamente (Araujo-Andrade y col., 2005). Se puede apreciar que, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento hidrotermal, disminuye la intensidad de la banda a 1710 cm^{-1} (C=O), así como la de la banda ancha a $\sim 3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$, lo que sugiere el descenso de la proporción de funcionalidades oxigenadas del PC con el aumento de la temperatura de tratamiento hidrotermal. Esto indica que el aumento de la temperatura de tratamiento hidrotermal conduce a un aumento del grado de aromatización del PC obtenido a partir de la glucosa.

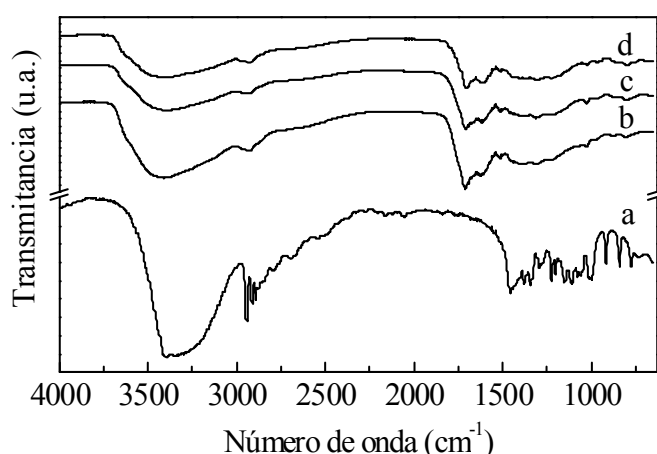


Figura 4.2. Espectro IR de las muestras de glucosa tratadas hidrotermalmente a diferentes temperaturas. a) glucosa, b) 170°C, c) 190°C y d) 210°C.

El análisis de las muestras de PC mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permite observar la morfología del producto resultante del tratamiento hidrotermal de la glucosa. Así, la Figura 4.3 pone de relieve que las muestras de PC se componen de agregados de partículas de morfología esférica de tamaño micrométrico ($0.3 - 2.2\text{ }\mu\text{m}$). Se constató que es posible controlar el tamaño de las esferas formadas mediante la variación de la temperatura de tratamiento hidrotermal. Así, al aumentar la temperatura desde 170°C hasta 230°C, se produce un incremento del tamaño medio de partícula de $0.40\text{ }\mu\text{m}$ a $1.4\text{ }\mu\text{m}$ (Tabla 4.2). Conjuntamente con el aumento del tamaño de las partículas, se produce un incremento de la dispersión de tamaños de partícula, como se

puede apreciar en los histogramas de distribución de tamaños de partícula mostrados en la Figura 4.4. Adicionalmente, el rendimiento del proceso también aumenta con la temperatura, pasando de 1.5 % (170°C) a 28 % (210°C) (g *pseudocarbono*/100 g glucosa).

La formación de esferas de *pseudocarbono* mediante tratamiento hidrotermal de un sacárido se produce probablemente siguiendo el modelo de LaMer (Sun y Li, 2004). En la Figura 4.5 se representa esquemáticamente el modelo de crecimiento de las esferas de *pseudocarbono*. En una primera etapa, denominada etapa de polimerización, se produce la deshidratación y polimerización de las moléculas de sacárido, originándose diversos compuestos aromáticos y oligosacáridos. Al ir incrementándose la temperatura, continúa el proceso de deshidratación y polimerización hasta alcanzarse unas condiciones de sobresaturación (~ 0.5 M, 170°C) en las que se produce una nucleación instantánea. Los núcleos resultantes provienen seguramente del entrecruzamiento inducido por la deshidratación intermolecular de oligosacáridos lineales o ramificados, u otras macromoléculas originadas en la etapa anterior. A esta etapa se la denominará etapa de carbonización. Posteriormente, esos núcleos van creciendo gracias a la difusión de especies de la solución hacia la superficie de los núcleos. A medida que aumenta la temperatura, se originan más especies de descomposición que migran hacia la superficie de los núcleos y, por ello, aumenta el tamaño de las partículas a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento hidrotermal. La dispersión de tamaños que se produce como consecuencia del aumento de la temperatura se debe seguramente a que los procesos de nucleación y crecimiento ocurren simultáneamente. De este modo, se producen sucesivas nucleaciones que dan lugar a diferentes tamaños de partícula, siendo éste efecto más acusado a medida que aumenta la temperatura de tratamiento hidrotermal.

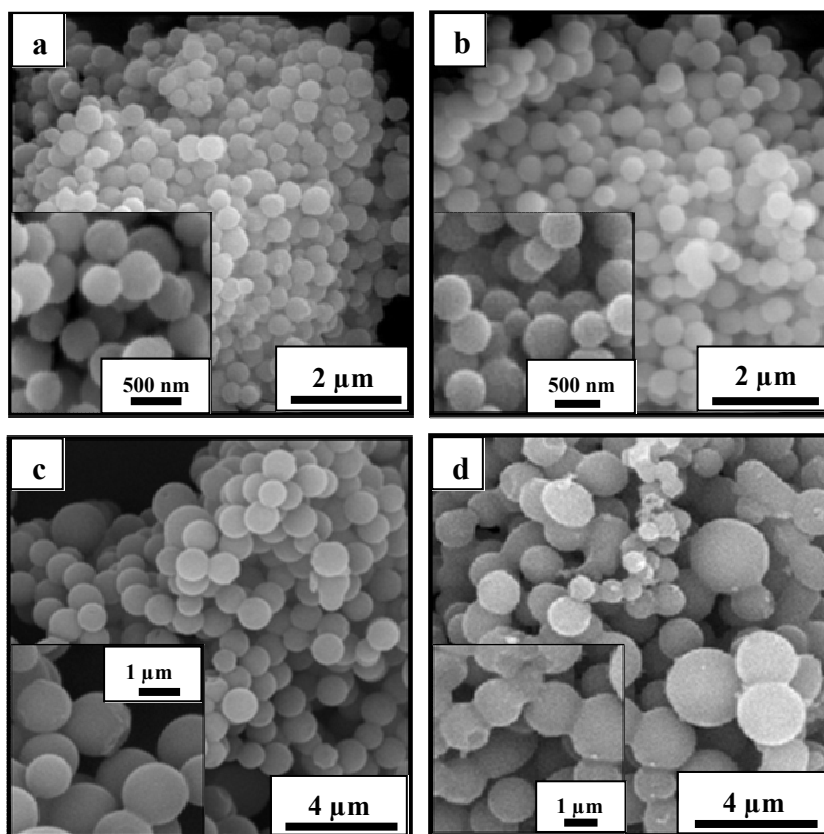


Figura 4.3. Imágenes de SEM de las muestras de *pseudocarbono* obtenidas a diferentes temperaturas. a) 170°C, b) 180°C, c) 210°C y d) 230°C.

Tabla 4.2. Características estructurales de las esferas de *pseudocarbono* obtenidas mediante tratamiento hidrotermal de glucosa (0.5 M, 4.5 h) a diferentes temperaturas y rendimiento del proceso.

T (°C)	Código muestra	Tamaño partícula (μm) ^a	Rendimiento (%) ^b
170	GH-0.5-170/4.5	0.40 (± 0.06)	1.5
180	GH-0.5-180/4.5	0.44 (± 0.09)	5.1
190	GH-0.5-190/4.5	1.2 (± 0.3)	9.4
210	GH-0.5-210/4.5	1.2 (± 0.3)	28
230	GH-0.5-230/4.5	1.4 (± 0.4)	--

^a Tamaño medio de partícula. Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

^b El rendimiento se define como: g PC/100 g glucosa

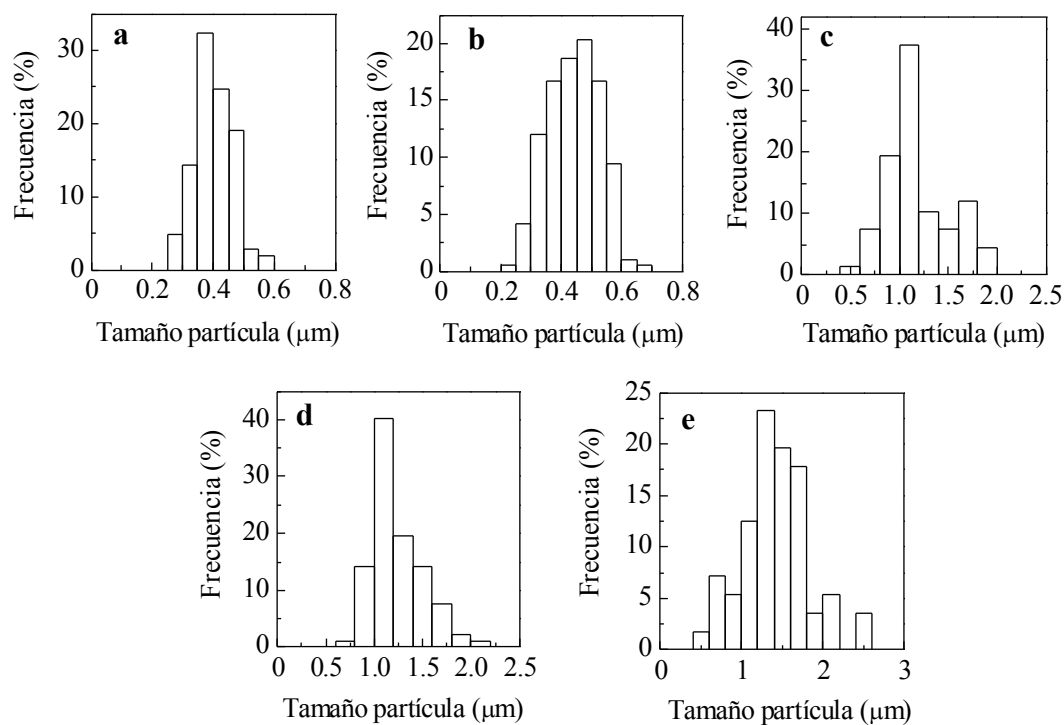


Figura 4.4. Histogramas de distribución de tamaños de partícula de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas. a) 170°C, b) 180°C, c) 190°C, d) 210°C y e) 230°C.

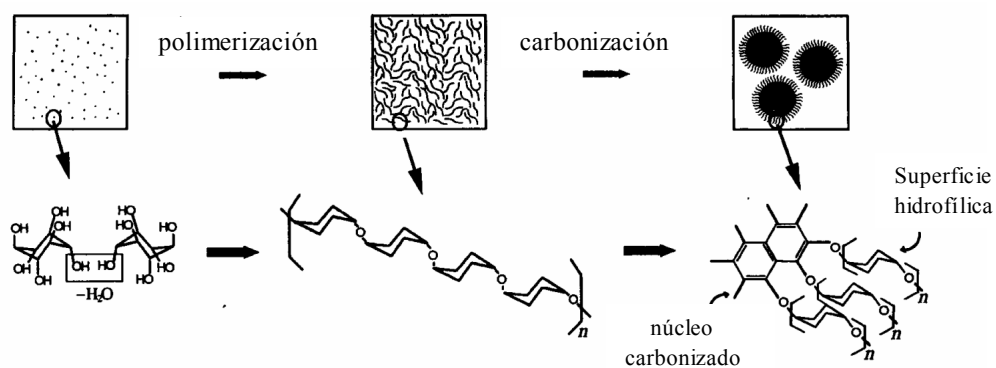


Figura 4.5. Representación esquemática del modelo de crecimiento de las esferas de pseudocarbono. En la última etapa, se representan el núcleo carbonizado y la superficie hidrofílica originada por la deshidratación mediante anillos aromáticos y polisacáridos, respectivamente (Sun y Li, 2004).

b) Influencia del tiempo de tratamiento hidrotermal

En esta parte se describen los resultados obtenidos a partir de los experimentos en los que se modificó el tiempo de reacción. Estos experimentos se realizaron a temperaturas de 170 y 180°C, manteniendo la concentración de la disolución de glucosa constante (0.5 M). La comparación de las imágenes de SEM de las muestras obtenidas tras 4.5 h (170 y 180°C) (Figuras 4.3a y 4.3b respectivamente) con las obtenidas tras 14 - 15 h (170 y 180°C) (Figura 4.6), demuestra claramente que el aumento del tiempo de reacción conduce a un incremento tanto del tamaño de partícula como de la dispersión de tamaños de partícula. Estos datos aparecen recogidos en la Tabla 4.3. Además, se observa que estas variaciones son tanto mayores cuanto más elevada es la temperatura del tratamiento hidrotermal. Por tanto, parece que hay un efecto sinérgico entre ambos parámetros ya que, como se vio en el apartado anterior, el aumento de la temperatura también provocaba un incremento del tamaño y de la dispersión de tamaños de partícula. Por otra parte, el rendimiento de producto final también aumenta (3 - 4 veces superior) con el tiempo de reacción, tal y como se deduce al comparar los datos recogidos en la Tabla 4.3. Esto se debe a que el efecto del tiempo de reacción es análogo al del aumento de la temperatura de tratamiento, es decir, que a medida que aumenta el tiempo de reacción, se van originando más especies de descomposición de la glucosa, lo que provoca un mayor crecimiento de las esferas de *pseudocarbono*. Así mismo, el aumento de la dispersión de tamaños de partícula con el tiempo de reacción parece sugerir procesos de nucleación sucesivos.

Tabla 4.3. Características estructurales de las esferas de *pseudocarbono* obtenidas mediante tratamiento hidrotermal de glucosa (0.5 M) a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, y rendimiento del proceso.

T (°C)	t (h)	Código muestra	Tamaño partícula (μm)	Rendimiento (%)
170	4.5	GH-0.5-170/4.5	0.40 (± 0.06)	1.5
	15	GH-0.5-170/15	1.0 (± 0.3)	6.0
180	4.5	GH-0.5-180/4.5	0.44 (± 0.09)	5.1
	15	GH-0.5-180/14	1.9 (± 0.8)	15

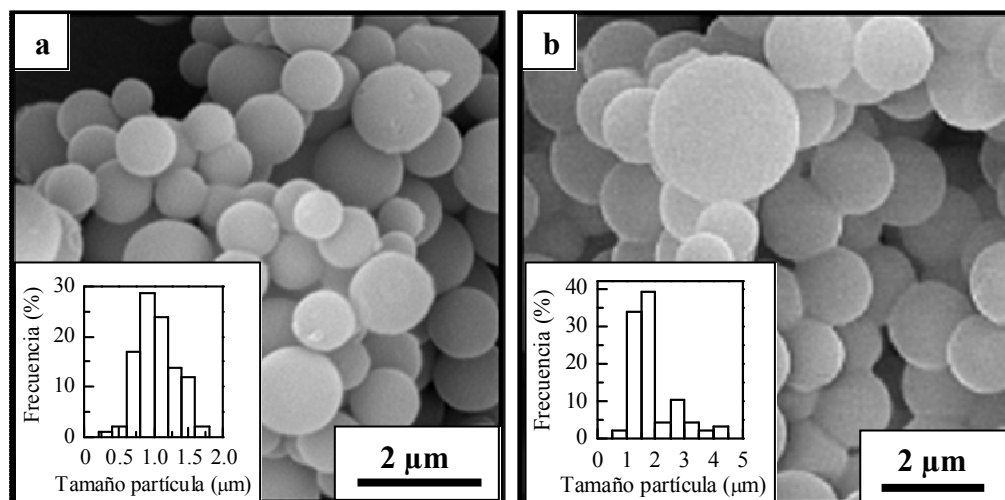


Figura 4.6. Imágenes de SEM e histogramas de distribución de tamaños de partícula de las muestras de *pseudocarbono* obtenidas mediante tratamiento hidrotermal de glucosa (0.5 M, 14 - 15 h) a diferentes temperaturas. a) 170°C y b) 180°C.

c) Influencia de la concentración de la disolución de glucosa

El efecto de la concentración de la disolución de glucosa sobre el tamaño de las esferas de *pseudocarbono* se analizó mediante la realización de un único experimento a 190°C durante 4.5 h duplicando la concentración de la disolución de glucosa (v.g. 1 M). En la Figura 4.7 se muestra una imagen de SEM de la muestra obtenida en esas condiciones (GH-1-190/4.5), así como el correspondiente histograma de distribución de tamaños de partícula. Mientras que dicha muestra se compone de esferas de 1.4 ± 0.3 nm, la muestra de *pseudocarbono* obtenida a partir del tratamiento hidrotermal de una disolución 0.5 M de glucosa en las mismas condiciones de temperatura y tiempo (GH-0.5-190/4.5) está constituida por esferas de 1.2 ± 0.3 nm (ver Tabla 4.2). Por tanto, el aumento de la concentración de la disolución de glucosa desde 0.5 a 1 M incrementa ligeramente el tamaño de las esferas de *pseudocarbono*, manteniéndose la dispersión de tamaños constante. En este sentido, Wang y col. (2001) observaron que, para la sacarosa, a partir de una determinada concentración, el tamaño de las esferas permanecía constante.

Por otra parte, ese aumento de la concentración de glucosa de 0.5 a 1 M eleva el rendimiento en producto desde el 9.4 al 26 %.

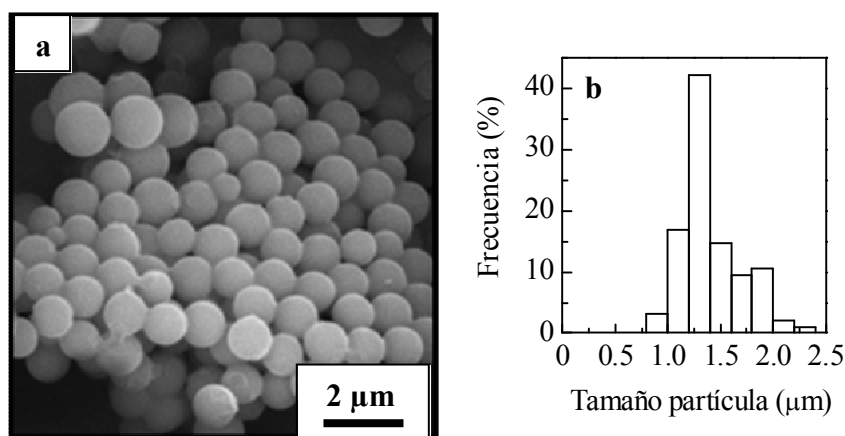


Figura 4.7. Imagen de SEM (a) e histograma de distribución de tamaños de partícula (b) de la muestra de *pseudocarbono* obtenida a partir del tratamiento hidrotermal de una disolución 1 M de glucosa a 190°C durante 4.5 h (GH-1-190/4.5).

Una vez analizado el efecto de la temperatura de tratamiento hidrotermal, tiempo de reacción y concentración de la disolución inicial de glucosa sobre el tamaño y dispersión de tamaños de partícula, se eligieron unas condiciones de síntesis que incluyen una temperatura elevada, alta concentración y tiempo de reacción corto. Se seleccionaron una temperatura elevada y alta concentración con el fin de maximizar el rendimiento en producto final. Por otra parte, puesto que una temperatura elevada ocasiona un incremento de la dispersión de tamaños, se contrarrestó ese efecto fijando un tiempo de reacción corto. Siguiendo estos criterios, se obtuvieron las muestras indicadas en la Tabla 4.4. En este caso, se logró un tamaño de partícula muy uniforme, a pesar de emplear una temperatura elevada. De hecho, se puede observar como la disminución del tiempo de tratamiento hidrotermal a 240°C de 1 a 0.5 h conduce a una reducción del 50 % tanto del tamaño medio de partícula como de la dispersión de tamaños de partícula. En el caso de las muestras GH-1-230/1 y GH-1-240/0.5 las partículas se encuentran fusionadas originando partículas con forma de cacahuete (Figura 4.8).

Tabla 4.4. Características estructurales y rendimientos de proceso de muestras de glucosa tratadas hidrotermalmente en condiciones óptimas.

C (M)	T (°C)	t (h)	Código muestra	Tamaño partícula (μm)	Rendimiento (%)
1	230	1	GH-1-230/1	0.92 (± 0.08)	31
1	240	1	GH-1-240/1	1.9 (± 0.2)	43
1	240	0.5	GH-1-240/0.5	1.0 (± 0.1)	37

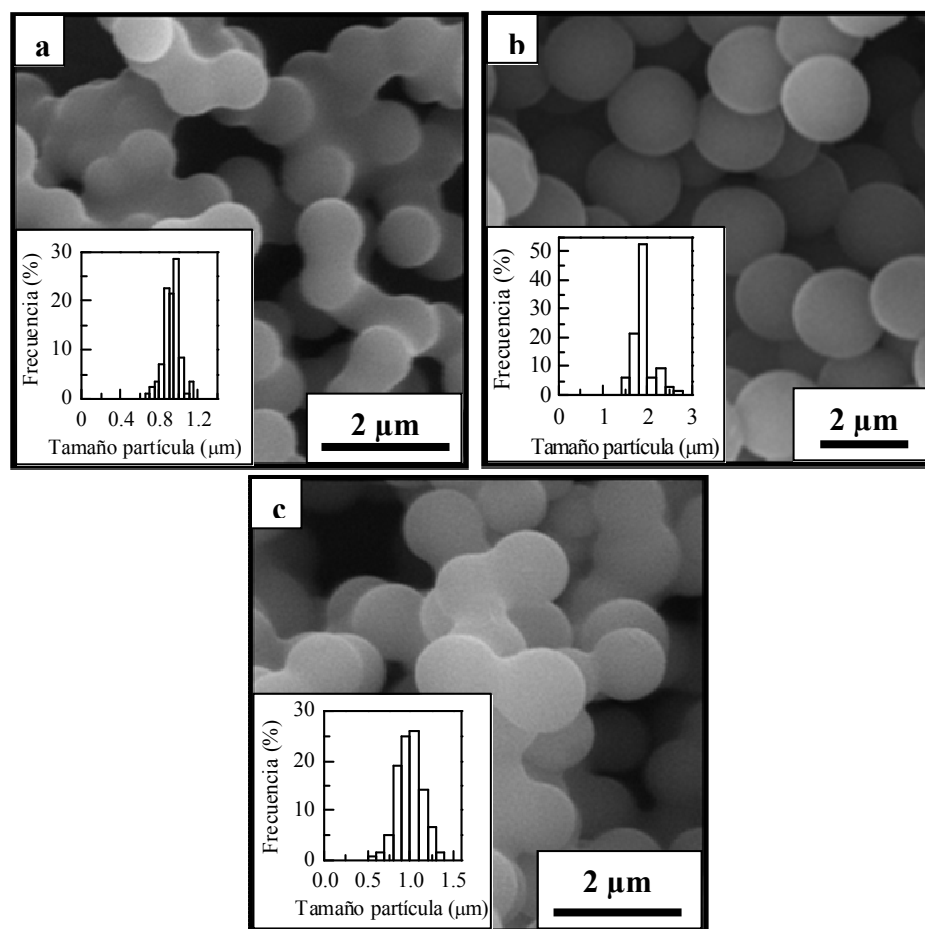


Figura 4.8. Imágenes de SEM e histogramas de distribución de tamaños de partícula de muestras de *pseudocarbono* obtenidas en condiciones óptimas. a) $C = 1 \text{ M}$, $T = 230^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$ (GH-1-230/1), b) $C = 1 \text{ M}$, $T = 240^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$ (GH-1-240/1) y c) $C = 1 \text{ M}$, $T = 240^\circ\text{C}$, $t = 0.5 \text{ h}$ (GH-1-240/0.5).

4.3.1.2. Tratamiento hidrotermal de almidón

En el caso del almidón, se analizó la influencia que la temperatura (180 y 200°C) y la concentración de la disolución de almidón (0.1, 0.25 y 0.5 M) tienen sobre la estructura del *pseudocarbono* obtenido. En estos experimentos el tiempo de reacción fue de 4.5 h. En la Figura 4.9 se muestran imágenes obtenidas por SEM de algunas de las muestras sintetizadas. Se observa que, independientemente de la temperatura y concentración de la disolución inicial, el material se presenta en forma de agregados de partículas esféricas, al igual que en el caso de la glucosa.

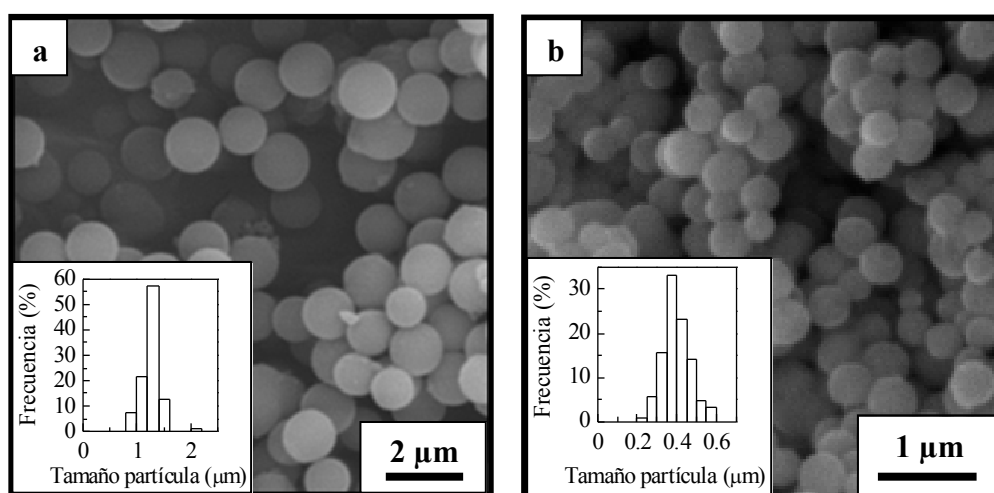


Figura 4.9. Imágenes de SEM e histogramas de distribuciones de tamaños de partícula de muestras de *pseudocarbono* obtenidas mediante tratamiento hidrotermal de almidón durante 4.5 h. a) C = 0.25 M, T = 180°C (AH-0.25-180/4.5) y b) C = 0.1 M, T = 200° C (AH-0.1-200/4.5).

Los valores del tamaño de partícula, así como del rendimiento del proceso, se indican en la Tabla 4.5. Se aprecia, también de modo análogo a la glucosa, una reducción del tamaño de las esferas, así como de la distribución de tamaños de partícula, al disminuir la concentración de la disolución acuosa de almidón para una determinada temperatura. No obstante, el descenso de ambos parámetros es más acusado que en el caso de la glucosa.

Así mismo, al aumentar la temperatura del tratamiento hidrotermal de 180 a 200°C, se produce un incremento del tamaño y dispersión en el tamaño de las partículas de 1.3 ± 0.2 nm a 1.7 ± 0.5 nm. En cuanto al rendimiento de sólido final, se observa que, un aumento de la temperatura de tratamiento hidrotermal o de la concentración de la disolución de almidón, da lugar a un incremento del rendimiento. Así, para una temperatura de 200°C, el rendimiento aumenta en un 10 % al pasar de una disolución 0.1 M de almidón (AH-0.1-200/4.5) a una disolución 0.25 M (AH-0.25-200/4.5). De modo análogo, para una disolución 0.25 M de almidón, el rendimiento aumenta en un 20 % al pasar de 180°C (AH-0.25-180/4.5) a 200°C (AH-0.25-200/4.5).

Tabla 4.5. Características estructurales y rendimientos de proceso de las muestras de almidón tratadas hidrotermalmente (tiempo de reacción = 4.5 h).

C (M)	T (°C)	Código muestra	Tamaño partícula (μm)	Rendimiento (%)
0.5	180	AH-0.5-180/4.5	3.6 (± 0.9)	7.1
0.25	180	AH-0.25-180/4.5	1.3 (± 0.2)	5.1
0.25	200	AH-0.25-200/4.5	1.7 (± 0.5)	25
0.1	200	AH-0.1-200/4.5	0.40 (± 0.07)	15

Las características químicas del *pseudocarbono* generado son similares a las del producto derivado de la glucosa, como se deduce a partir de la comparación de los espectros IR de las muestras de glucosa tratadas hidrotermalmente (Figura 4.2) y el de una muestra de almidón tratada asimismo hidrotermalmente (Figura 4.10). No obstante, el PC obtenido a partir del tratamiento hidrotermal de una disolución 0.5 M de almidón a 180°C durante 4.5 h (AH-0.5-180/4.5) se asemeja más, desde un punto de vista químico, al PC originado por tratamiento hidrotermal de una disolución 0.5 M de glucosa a 170°C durante 4.5 h (GH-0.5-170/4.5) que al obtenido por tratamiento a 190°C (0.5 M, 4.5 h) (GH-0.5-190/4.5). Así, la relación de intensidades entre las bandas C=O y C=C (1710 y 1620 cm^{-1} , respectivamente) es la misma para GH-0.5-170/4.5 y AH-0.5-180/4.5 e inferior a la que presenta GH-0.5-190/4.5. Estos resultados sugieren que se requiere una mayor temperatura de tratamiento hidrotermal en el caso del almidón para lograr un

producto final de composición química análoga al generado a partir de la glucosa. Este resultado parece lógico si se tiene en cuenta que el almidón es un polisacárido de glucosa. En este sentido, en el espectro IR del almidón (Figura 4.10) se distinguen los picos de absorción de IR característicos de los polisacáridos a 1650 cm^{-1} (fuerte) y 1250 cm^{-1} (débil), ausentes en el espectro IR de la glucosa (Figura 4.2). Al ser el almidón un polisacárido, previamente a las etapas de polimerización y carbonización, tiene lugar una etapa de hidrólisis, originándose los correspondientes monósacáridos de glucosa. Esta hidrólisis es posible gracias al valor relativamente elevado del producto iónico de H^+ y OH^- en condiciones hidrotermales (Tanger y Pitzer, 1989), lo que hace innecesario el empleo de un catalizador. La posterior deshidratación y polimerización de esos monosacáridos conduce a la obtención de una mayor concentración de especies en disolución, que originarán partículas de mayor tamaño que en el caso de la glucosa, así como un incremento en el rendimiento del proceso. Esto queda patente al comparar los *pseudocarbonos* obtenidos a partir de glucosa y almidón en las mismas condiciones de temperatura, concentración y tiempo de reacción (v.g. GH-0.5-180/4.5 y AH-0.5-180/4.5). Así, mientras que la muestra derivada de la glucosa se compone de esferas de $0.44 \pm 0.09\text{ nm}$ (Tabla 4.2), la obtenida por tratamiento hidrotermal de almidón consta de esferas de $3.6 \pm 0.9\text{ nm}$ (Tabla 4.5). Del mismo modo, el rendimiento del proceso aumenta de 5.1 % en el caso de la glucosa a 7.1 % para el almidón.

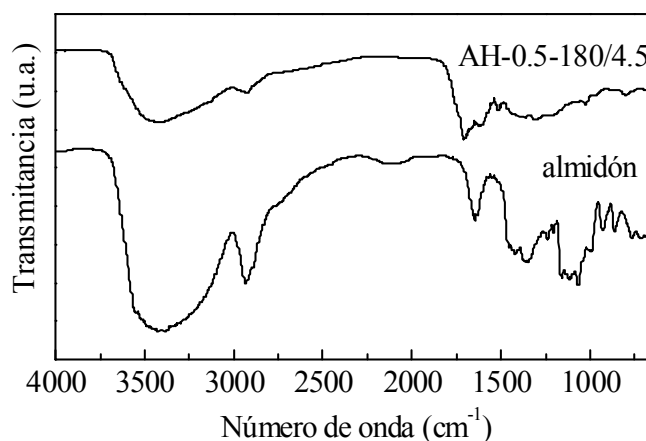


Figura 4.10. Espectros IR del almidón y de la muestra *de pseudocarbono* obtenida mediante tratamiento hidrotermal de una disolución 0.5 M de almidón a 180°C durante 4.5 h (AH-0.5-180/4.5).

4.3.1.3. Tratamiento hidrotermal de sacarosa

Wang y col. (2001) estudiaron la influencia del tiempo de tratamiento hidrotermal y la concentración de la disolución de sacarosa sobre el tamaño de partícula (esferas) del sólido resultante, manteniendo $T = 190^{\circ}\text{C}$. Dichos autores mostraron que la reducción del tiempo de tratamiento o la disminución de la concentración de la disolución de sacarosa, conducían a un descenso del tamaño de partícula. No obstante, observaron que no siempre el tamaño de partícula aumentaba con la concentración de la disolución de sacarosa, sino que a partir de una determinada concentración (cuando la solución se vuelve lo suficientemente densa), el tamaño de partícula permanecía constante. En el presente trabajo, se realizó un único experimento en condiciones similares a las de Wang y col. De este modo, se trató hidrotermalmente una disolución acuosa de sacarosa 0.5 M a 190°C durante 4.5 h. En la Figura 4.11 se muestra una imagen de SEM del producto sólido resultante y el correspondiente histograma de distribución de tamaños de partícula. Al igual que en el caso de la glucosa y el almidón, el producto resultante está constituido por agregados de partículas esféricas, si bien en este caso, tanto el tamaño de las esferas

como la dispersión de tamaños, es mucho mayor. Así SH-0.5-190/4.5 se compone de esferas de $6.0 \pm 2.1 \mu\text{m}$. En este caso, el rendimiento del proceso es del 23 %.

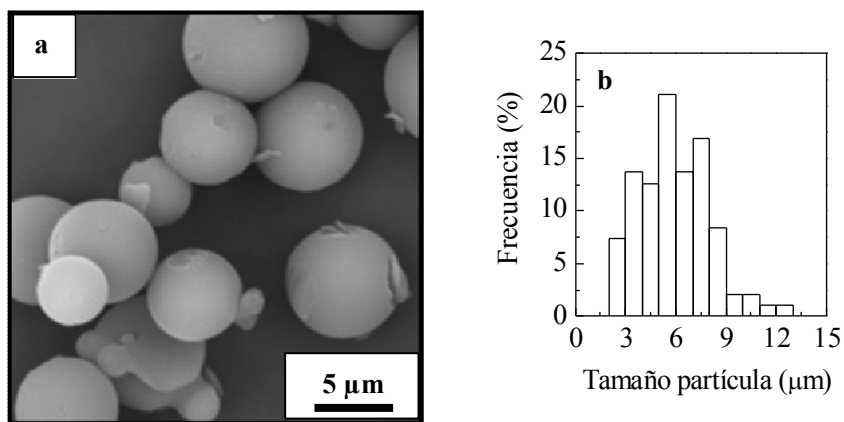


Figura 4.11. Imagen de SEM (a) e histograma de distribución de tamaños de partícula (b) de la muestra de sacarosa tratada hidrotermalmente (SH-0.5-190/4.5).

El análisis mediante espectroscopía IR de dicha muestra pone de relieve que el producto resultante del tratamiento hidrotermal de la sacarosa es análogo al generado a partir del tratamiento hidrotermal de la glucosa en las mismas condiciones (Figura 4.11). La banda presente a $\sim 3565 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR de la sacarosa (ausente en el caso de la glucosa y almidón) corresponde a la vibración de grupos hidroxilo libres, que no forman parte en los enlaces por puente de hidrógeno en el cristal. Esta banda se encuentra ausente en el caso de los monosacáridos cristalinos (Mathlouthi y col., 1986). Al igual que en el caso del almidón, la sacarosa sufre un proceso de hidrólisis, dando lugar en una etapa inicial a los monómeros que la constituyen, glucosa y fructosa. Posteriormente, estos monosacáridos sufren una serie de reacciones químicas, de modo que se obtienen los mismos productos finales que en la descomposición de la glucosa.

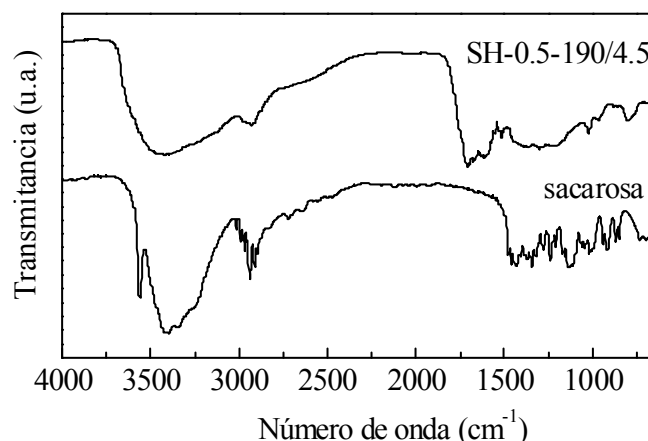


Figura 4.12. Espectros IR de la sacarosa y de la muestra de *pseudocarbono* obtenida mediante tratamiento hidrotermal de una disolución 0.5 M de sacarosa a 190°C durante 4.5 h (SH-0.5-190/4.5).

4.3.2. Grafitización catalítica de los materiales de *pseudocarbono* obtenidos por tratamiento hidrotermal de sacáridos

Una vez tratados hidrotermalmente los diferentes sacáridos, se procedió a la grafitización catalítica de los *pseudocarbonos* originados, empleando níquel como catalizador. Previamente, con el fin de conocer la evolución del proceso de carbonización/grafitización, se carbonizó en atmósfera inerte una muestra de glucosa tratada hidrotermalmente (GH-1-210/4) e impregnada con nitrato de níquel ($\sim 2 \text{ mmol Ni} \cdot \text{g}^{-1} \text{ C}$) a diferentes temperaturas en el rango 300 - 900°C. El proceso de carbonización se siguió mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados se analizarán en dos apartados, cada uno de los cuales abarca un determinado tramo de temperaturas de carbonización: i) $T = 300 - 700^\circ\text{C}$ y ii) $T = 730 - 900^\circ\text{C}$. La división en ambos tramos de temperaturas viene marcada por la temperatura a la que se registró la aparición de carbono grafitico ($\sim 730^\circ\text{C}$).

a) Características estructurales de los materiales obtenidos por tratamiento térmico en el rango 300 - 700°C

En la Figura 4.13 se muestran los espectros de difracción de rayos X de la muestra de *pseudocarbono* impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a diferentes temperaturas en el rango 300 - 700°C. El espectro correspondiente a $T = 300^\circ\text{C}$ (Figura 4.13a) evidencia la aparición de nanocristales de NiO, que proceden de la descomposición de la sal metálica, como se avanzó en el Capítulo 3. Acompañando a los picos del NiO, hay una banda ancha entre 15 y 30° que corresponde al *pseudocarbono* amorfo. Para $T = 370^\circ\text{C}$, se observan picos de difracción tanto de óxido de níquel como de níquel metálico (Figura 4.13a). Esto indica que parte del NiO ha sido reducido a Ni por el *pseudocarbono*. No obstante, los cristales de Ni son aún demasiado pequeños para ser medidos por difracción de rayos X.

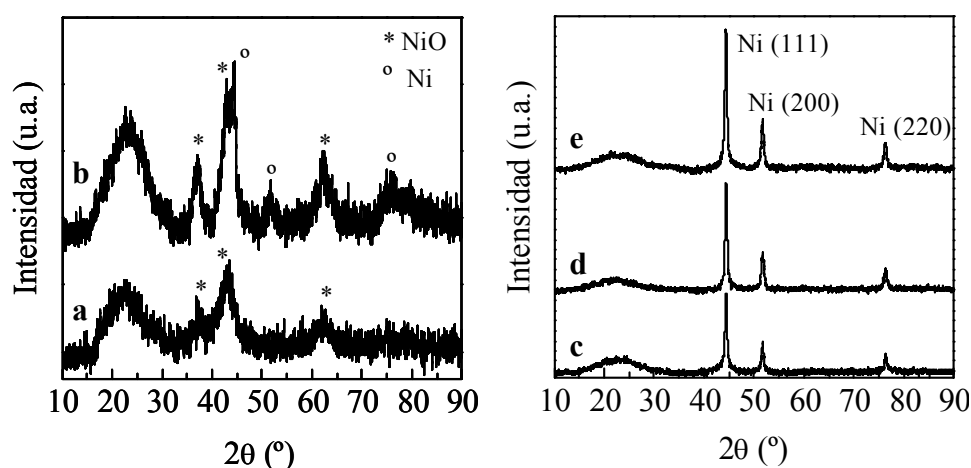


Figura 4.13. Espectros de difracción de rayos X de un *pseudocarbono* impregnado con nitrato de Ni y carbonizado a diferentes temperaturas finales. a) $T = 300^\circ\text{C}$, b) $T = 370^\circ\text{C}$, c) $T = 400^\circ\text{C}$, d) $T = 500^\circ\text{C}$ y e) $T = 700^\circ\text{C}$.

Al incrementar la temperatura de carbonización hasta 400°C , desaparecen los picos correspondientes al NiO y aparecen difracciones típicas del Ni. El tamaño de cristal de Ni se sitúa en torno a 15 nm. Este valor se obtuvo aplicando la ecuación de Scherrer a los

picos característicos del Ni (Figura 4.13c). Este tamaño concuerda con el medido en las imágenes de TEM de dicha muestra (14 ± 2 nm) (Figura 4.14a). Si se continúa aumentando la temperatura de carbonización, el tamaño de los cristales Ni va creciendo, de modo que para $T = 500^\circ\text{C}$ las nanopartículas observadas por TEM tienen un tamaño de 19 ± 2 nm (Figura 4.14b). Este valor es similar al medido por difracción de rayos X (16 nm). Para $T = 700^\circ\text{C}$, las nanopartículas de Ni tienen un tamaño de 17 nm, valor deducido a partir del espectro de difracción de rayos X. Esto indica que las nanopartículas de Ni inicialmente formadas van coalesciendo al aumentar la temperatura, lo que se produce seguramente como consecuencia de la progresiva eliminación de los grupos funcionales del *pseudocarbono* con el aumento de la temperatura de carbonización. Para verificar esta hipótesis se impregnó una muestra de carbono (procedente de la carbonización a 800°C de una muestra de *pseudocarbono*) con nitrato de Ni y después se carbonizó a 400°C . El tamaño de cristal del Ni (medido por difracción de rayos X) en el material carbonizado es de ~ 22 nm, es decir, superior al originado a partir de una muestra de *pseudocarbono* (15 nm). La diferencia de tamaños de partícula de Ni entre ambas muestras, queda también patente al comparar las imágenes de TEM recogidas en la Figura 4.14a (muestra de *pseudocarbono* impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 400°C) (14 ± 2 nm) y la Figura 4.15a (muestra de carbono impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 400°C) (31 ± 14 nm). En estas imágenes se puede apreciar así mismo el diferente grado de homogeneidad en la impregnación del *pseudocarbono* (Figura 4.14a) y del carbono (Figura 4.15a) con el catalizador. Estos resultados sugieren que los grupos funcionales actúan como centros de anclaje de las nanopartículas del catalizador, permitiendo una impregnación más homogénea de la muestra. Este hecho parece favorable desde el punto de vista de alcanzar una mayor concentración de centros activos responsables de la grafitización catalítica.

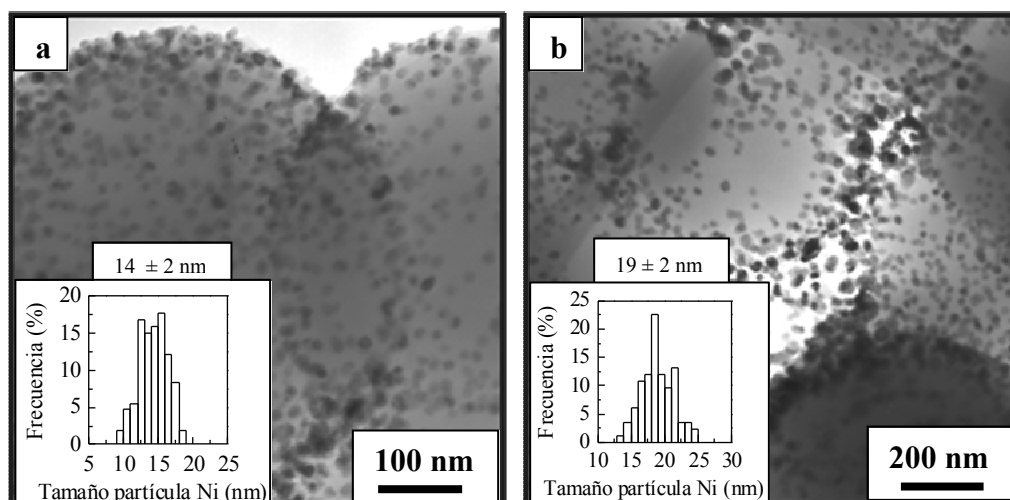


Figura 4.14. Imágenes de TEM e histogramas de distribución de tamaños de partícula de Ni de la muestra de *pseudocarbono* impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 400°C (a) ó 500°C (b).

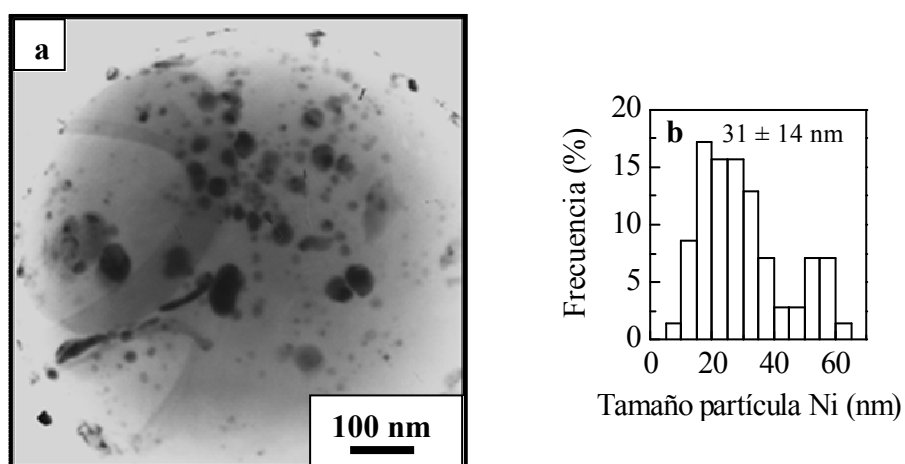


Figura 4.15. Imagen de TEM e histograma de distribución de tamaños de partícula de Ni de la muestra de carbono ($T_{\text{carbonización}} = 800^{\circ}\text{C}$) impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 400°C.

b) Características estructurales de los materiales obtenidos por tratamiento térmico en el rango 730 - 900°C

En la Figura 4.16 se muestran los espectros de difracción de rayos X de la muestra de *pseudocarbón* impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a diferentes temperaturas comprendidas en el rango 730 - 900°C. En este rango de temperatura, el tamaño de los cristales de Ni permanece aproximadamente constante en torno a 22 nm. En la Figura 4.17 se muestra una imagen de TEM de la muestra de *pseudocarbón* impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 800°C. Se ha encontrado cierta discrepancia entre el tamaño de partícula de Ni deducido del análisis de dicha imagen (44 ± 11 nm) y el tamaño de cristal estimado por difracción de rayos X (22 nm) (Figura 4.16) Esto puede deberse a que las partículas medidas por TEM provengan de la coalescencia de varios cristales de Ni.

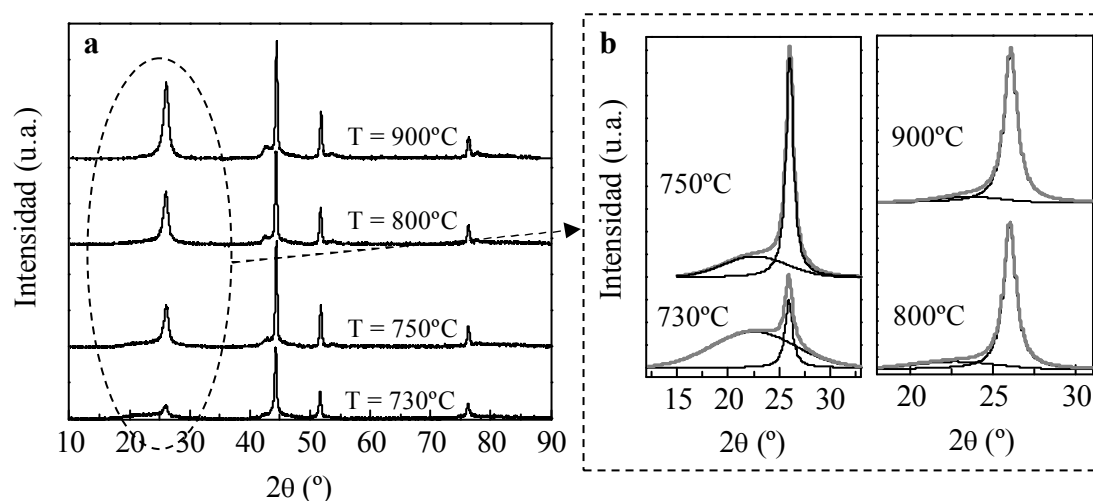


Figura 4.16. a) Espectros de difracción de rayos X de un *pseudocarbón* impregnado con nitrato de Ni y carbonizado a diferentes temperaturas finales. La Figura (b) corresponde a la ampliación de la reflexión (002) de los espectros de la Figura (a).

Si se comparan los tamaños de cristal de Ni obtenidos por difracción de rayos X para la muestra impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a $T \geq 730^\circ\text{C}$ con el de la muestra

de carbono impregnada y carbonizada a 400°C, se observa que, en ambos casos, el tamaño es similar (~ 22 nm). Esto sugiere que el tamaño de cristal de Ni viene condicionado por el proceso de carbonización y, más concretamente, por la desaparición de los grupos funcionales. Así, a 730°C ha concluido ya la formación de carbono amorfo, lo cual se ha verificado mediante análisis termogravimétrico (Figura 4.18a). Así mismo, el hecho de que la fase de carbonización pueda darse por concluida a $\sim 730^\circ\text{C}$ se ve confirmada por los espectros IR obtenidos para los materiales tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Así, se observó que, mientras que el material tratado a 500°C aún conserva numerosas bandas correspondientes a grupos funcionales, el material obtenido a 730°C carece por completo de bandas de absorción (Figura 4.18b). Se ha constatado además que, una vez alcanzado el final de la carbonización (730°C) y un tamaño de cristal de Ni constante en torno a 22 nm, comienza a tener lugar el proceso de grafitización catalítica del carbono amorfo formado. Esto se pone de manifiesto en el espectro de rayos X con la aparición de un pico bien definido a $\sim 26^\circ$, correspondiente a la reflexión (002) del componente- T_s (ver Figura 4.16). Este intenso pico se encuentra superpuesto a una banda ancha correspondiente al carbono amorfo (componente-A).

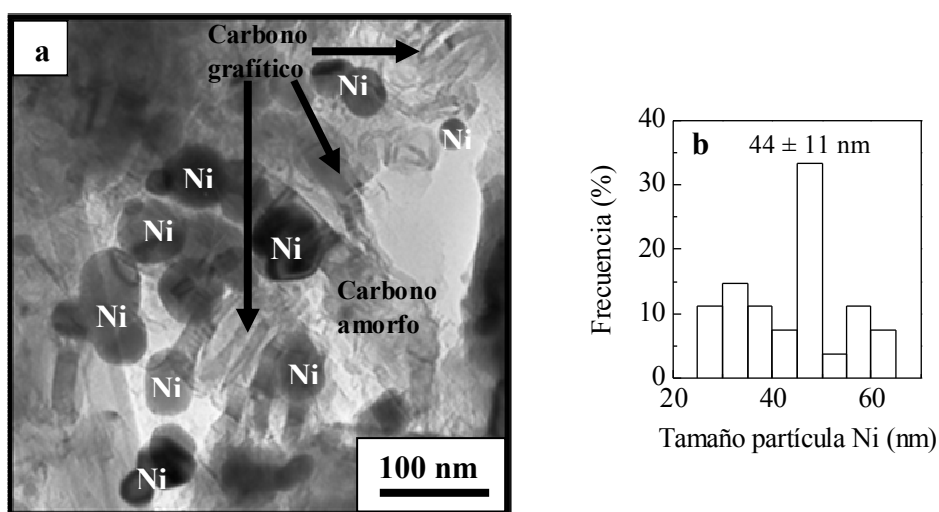


Figura 4.17. Imagen de TEM (a) e histograma de distribución de tamaños de partícula de Ni (b) de la muestra de *pseudocarbono* impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 800°C.

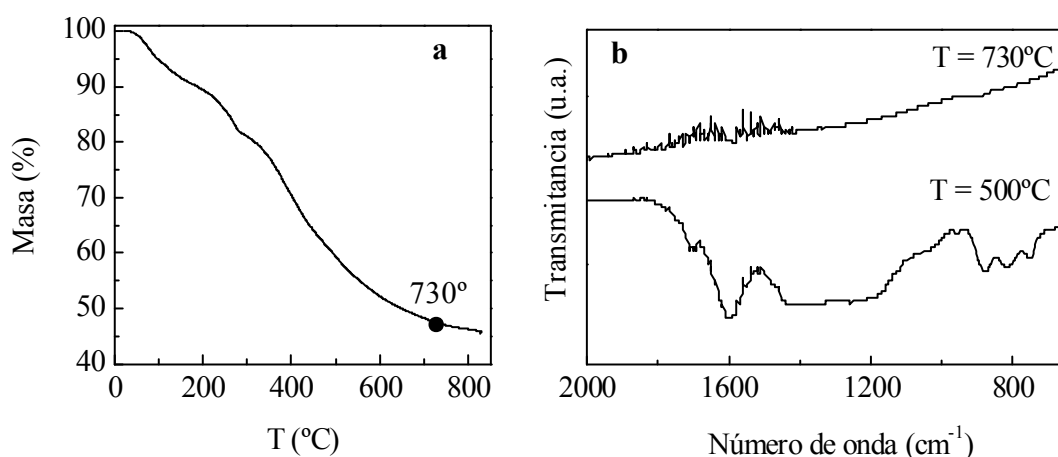


Figura 4.18. Análisis termogravimétrico de una muestra de *pseudocarbono* impregnada con nitrato de Ni ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ - 800°C , atmósfera: N_2) (a) y espectros de IR de una muestra de *pseudocarbono* impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 500°C ó 730°C (b).

A medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico desde 730°C hasta 900°C , se aprecia un considerable aumento de la intensidad el pico (002). Así mismo, se observa que, con el aumento de la temperatura desde 730°C hasta 900°C , el tamaño de los cristales de grafito en la dirección del eje c (L_c) y la distancia entre planos (d_{002}) permanecen constantes en $\sim 9.0 - 9.3$ nm y $0.341 - 0.342$ nm respectivamente. Estos hechos indican que, si bien no se aprecia una influencia significativa de la temperatura final de carbonización sobre el grado de grafitización u ordenamiento estructural de los materiales obtenidos, sí que se observa un aumento considerable de la proporción de carbono grafitizado con el incremento de la temperatura final de carbonización, como se deduce del aumento de la intensidad del pico (002) y de la paulatina desaparición de la banda ancha sobre la que se encuentra superpuesto dicho pico (Figura 4.16b). Este mismo comportamiento se observó en el Capítulo 3 al aumentar la temperatura de carbonización final del *precarbono* impregnado con nitrato de Ni. En conclusión, estos resultados ponen de manifiesto que es necesario alcanzar cierta temperatura (730°C) para que comience el proceso de grafitización catalítica. A partir de ese punto, a medida que aumenta la temperatura, se incrementará la proporción de carbono grafitico generado, si bien el grado de ordenamiento estructural del producto final no se ve influenciado por dicho aumento.

Como ya se mencionó en el Capítulo 3, el proceso de grafitización catalítica puede tener lugar a través de dos mecanismos (Marsh y Warburton, 1970): disolución-precipitación y formación-descomposición de carburos. En el rango de temperaturas estudiado (300 – 900°C), no se ha detectado la presencia de ningún carburo de níquel, con lo que se puede descartar que el proceso de grafitización tenga lugar a través del mecanismo de formación-descomposición de carburos. En consecuencia, parece más lógico suponer que la formación de carbono grafitico a partir del carbono amorfo tiene lugar a través del mecanismo de disolución-precipitación. Ya en el Capítulo 3, basándose en los resultados obtenidos por TEM, se sugirió que la formación de carbono grafitico a partir de carbono amorfo en presencia de Ni tiene lugar a través de dicho mecanismo. Los resultados obtenidos por TEM en este capítulo son similares. Así, en la imagen de TEM de la muestra carbonizada a 800°C (Figura 4.17), se aprecian diversas nanoestructuras de carbono grafitico que se encuentran en torno a las partículas de catalizador. Por otra parte, en las imágenes de TEM de muestras de *pseudocarbono* impregnadas con nitrato de Ni y carbonizadas a 900°C (Figuras 4.19 y 4.20) se puede observar la trayectoria seguida por las nanopartículas de Ni a lo largo de la matriz de carbono amorfo. Éstas van desplazándose al tiempo que se produce la formación de carbono grafitico a expensas del carbono amorfo mediante la acción catalítica de las nanopartículas de Ni en contacto con él. La formación de estructuras de carbono grafitico con morfologías, en muchos casos, alargadas (nanocintas, nanotubos, nanoespirales, etc) es una consecuencia de este movimiento del catalizador a lo largo de la matriz de carbono amorfo. Estas nanoestructuras de carbono grafitico se pueden visualizar claramente en las imágenes de TEM de muestras de las que se ha eliminado el metal (Figura 4.21). Durante el desplazamiento del catalizador, el carbono amorfo se va disolviendo en un lado de las nanopartículas de Ni (previa ruptura de los enlaces C-C), difunde en ellas y precipita como carbono grafitico en el lado opuesto de las mismas (Lamber y col., 1988; Sinclair y col., 2002). La fuerza impulsora del proceso es la diferencia de energía libre existente entre el carbono amorfo y el carbono grafitico (Fitzer y Kegel, 1968). Como es obvio, la función básica del catalizador consistirá en disminuir la barrera energética existente entre ambas fases, permitiendo una transformación que de otra manera no tendría lugar u ocurriría a temperatura mucho más elevada.

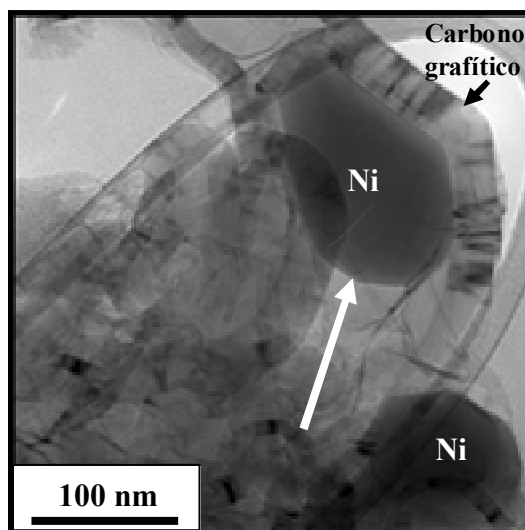


Figura 4.19. Imagen de TEM de una muestra de *pseudocarbono* de glucosa ($C = 1\text{ M}$, $T = 210^\circ\text{C}$ y $t = 4\text{ h}$) impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 900°C (v.g. CGGH-1-210/4). La flecha blanca indica la trayectoria seguida por la partícula de Ni. Se puede apreciar la nanocinta de carbono grafitico formada en este desplazamiento.

Recientemente, Lin y col. (2007) han demostrado, mediante microscopía electrónica de transmisión in situ, que, durante el crecimiento de las nanoestructuras de carbono grafitico, la forma de las partículas de catalizador va cambiando constantemente. No obstante, éstas permanecen en estado metálico y con estructura cristalina. La secuencia de imágenes tomadas durante el crecimiento de nanotubos de carbono de tipo bambú, obtenidos mediante descomposición catalítica de C_2H_2 sobre Ni a 650°C , pone de manifiesto el alargamiento de las partículas de catalizador en la dirección de crecimiento de las estructuras grafiticas y su posterior contracción. Estos autores indican, así mismo, que la difusión de los átomos de carbono, no es sólo a través del seno de la partícula de catalizador, sino también en la interfase entre la partícula y el carbono grafitico. Esta interfase proporciona una ruta de difusión de baja energía para los átomos de carbono superficiales, de modo que éstos se van incorporando a las capas de grafeno internas que están creciendo.

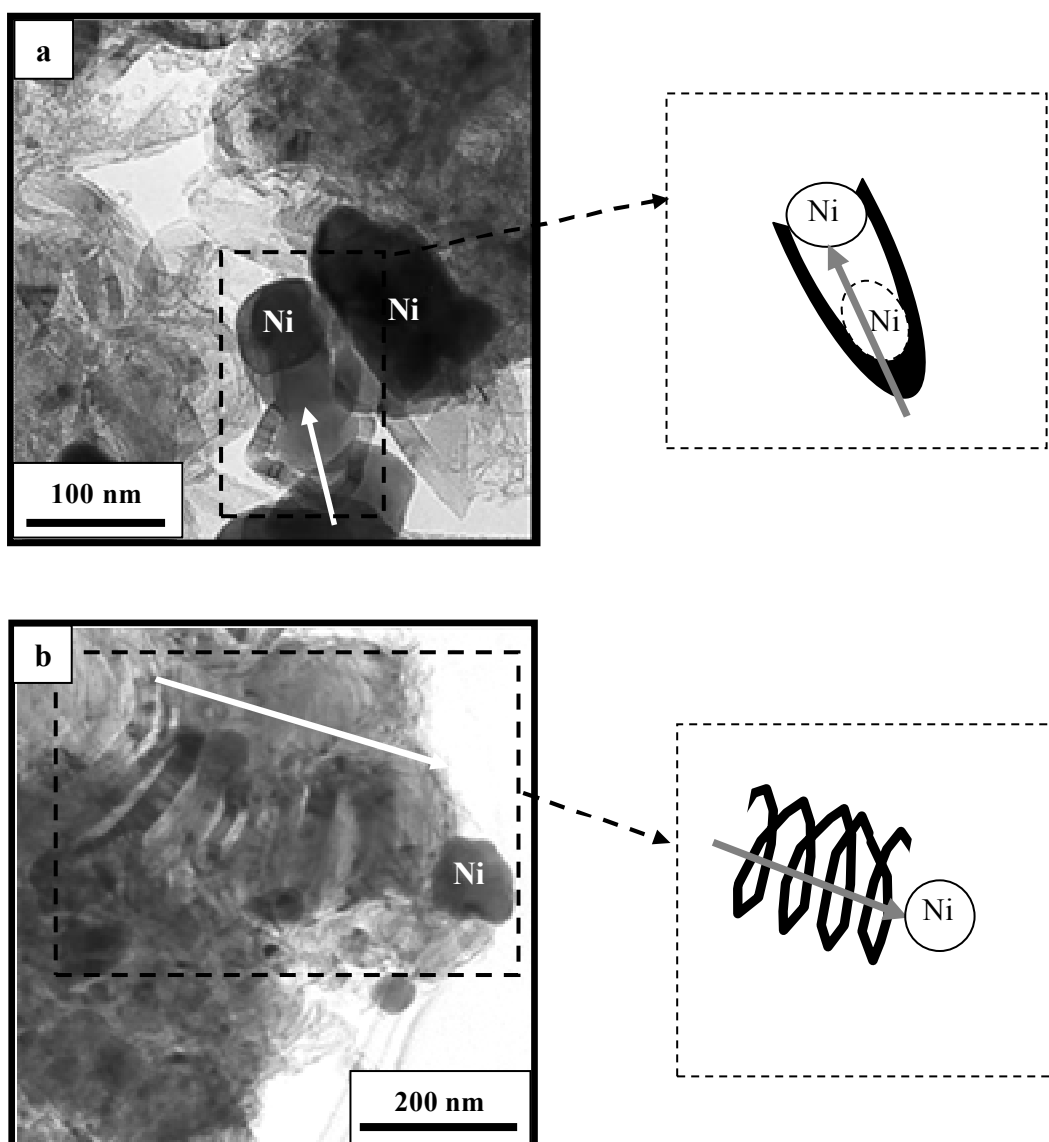


Figura 4.20. Imágenes de TEM de una muestra de *pseudocarbono* de almidón ($C = 0.25$ M, $T = 180^{\circ}\text{C}$ y $t = 4.5$ h) impregnada con nitrato de Ni y carbonizada a 900°C (v.g. CGAH-0.25-180/4.5). Las flechas blancas de las imágenes de TEM muestran la trayectoria seguida por las partículas de Ni, lo que se ilustra esquemáticamente en las imágenes de la derecha. Se aprecia la formación de nanocintas (a) y nanoespirales (b) de carbono grafitico.

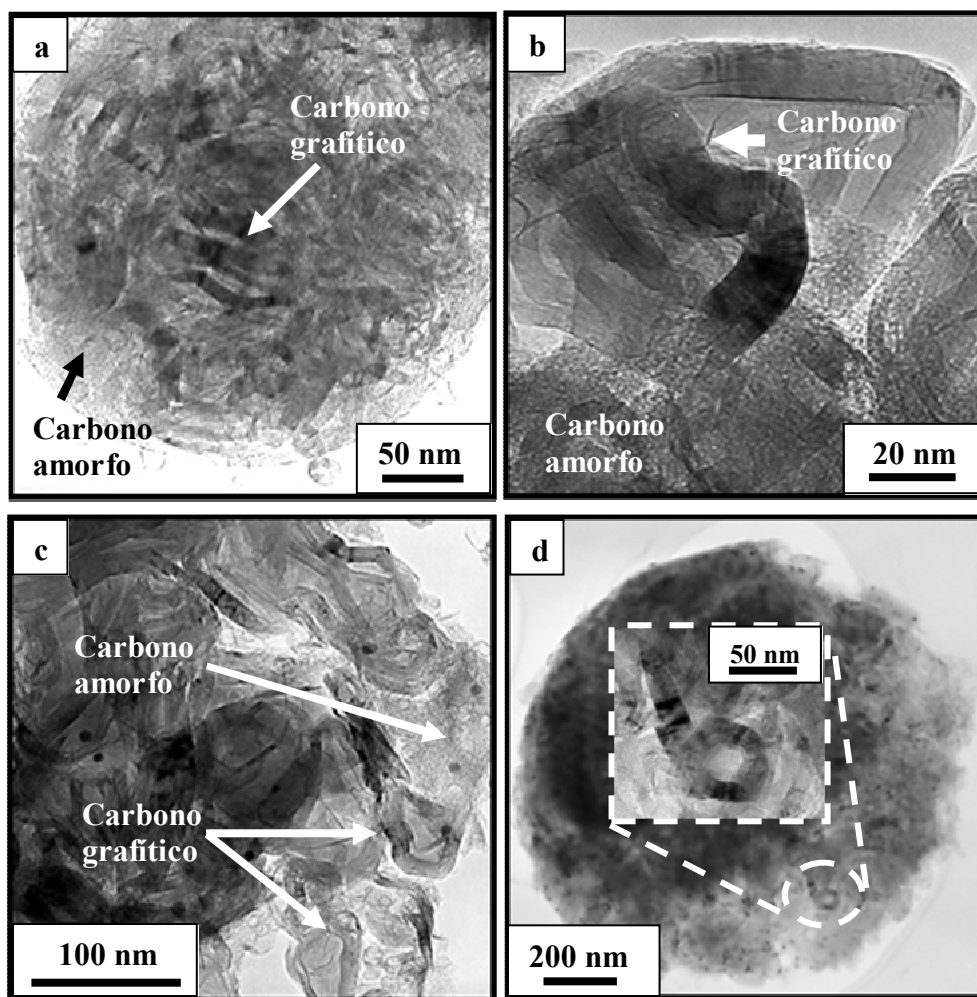


Figura 4.21. Imágenes de TEM de *pseudocarbons* grafitizados catalíticamente a 900°C con Ni. a) y b) *pseudocarbono* de almidón ($C = 0.1 \text{ M}$, $T = 200^\circ\text{C}$, $t = 4.5 \text{ h}$) (CGAH-0.1-200/4.5), c) *pseudocarbono* de almidón ($C = 0.25 \text{ M}$, $T = 180^\circ\text{C}$, $t = 4.5 \text{ h}$) (CGAH-0.25-180/4.5), y d) *pseudocarbono* de glucosa ($C = 1 \text{ M}$, $T = 240^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$) (CGGH-1-240/1). En estas imágenes se aprecia como las nanoestructuras de carbono grafitico se encuentran embebidas dentro de una matriz de carbono amorfo.

En la Figura 4.22a se muestra una imagen de SEM de una muestra de glucosa tratada hidrotermalmente (GH-1-230/1) y carbonizada (en ausencia de catalizador) a 800°C ($3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} - 1 \text{ h}$), a la que se denominará CGH-1-230/1. El análisis de dicha imagen pone de manifiesto que el proceso de carbonización no afecta a la morfología esférica de las

partículas, hecho ya observado por Wang y col. (2001). Únicamente se produce una ligera disminución del tamaño de las partículas como consecuencia de la contracción de las mismas durante el proceso de carbonización (Tabla 4.6). Por el contrario, tras impregnar una muestra de *pseudocarbono* con nitrato de níquel y tratarla térmicamente a 900°C, se observa que, además de una disminución del tamaño de las partículas, tiene lugar una cierta disgregación de algunas esferas, si bien la mayor parte de las esferas permanecen inalteradas desde un punto de vista macroscópico. Así, en las Figuras 4.22b, 4.22c y 4.22e, correspondientes a muestras grafitizadas catalíticamente a 900°C y de las que se ha eliminado el níquel, se pueden observar estas esferas parcialmente rotas, en cuyo interior se aprecian dos tipos de nanoestructuras: nanoestructuras globulares y nanoestructuras tubulares (Figuras 4.22d y 4.22f). El análisis mediante TEM de estas muestras permite observar con mayor detalle el tipo de nanoestructuras formadas como consecuencia del proceso de grafitización catalítica. Así, en la Figura 4.21 se pueden observar diferentes tipos de nanoestructuras, que se describirán con detalle más adelante. Se aprecia, así mismo, que dichas nanoestructuras se encuentran embebidas en una matriz de carbono amorfo, que actúa como ligante, permitiendo conservar, en la mayoría de los casos, la morfología esférica de las partículas del material de partida.

Tabla 4.6. Características estructurales y rendimiento en carbono de una muestra carbonizada (CGH-1-230/1) y diversas muestras grafitizadas catalíticamente a 900°C con Ni.

Precursor	C (M)	T (°C)	t (h)	Código muestra	Tamaño partícula (μm)	Rendimiento en carbono (%) [*]
Glucosa	1	230	1	CGH-1-230/1	0.79 (± 0.07)	52
	1	230	1	CGGH-1-230/1	0.79 (± 0.07)	44
	1	240	1	CGGH-1-240/1	1.9 (± 0.2)	57
	1	240	0.5	CGGH-1-240/0.5	0.80 (± 0.10)	54
	0.5	180	4.5	CGGH-0.5-180/4.5	0.28 (± 0.10)	52
Almidón	0.25	180	4.5	CGAH-0.25-180/4.5	0.90 (± 0.28)	53
	0.25	200	4.5	CGAH-0.25-200/4.5	1.3 (± 0.4)	54
	0.1	200	4.5	CGAH-0.1-200/4.5	0.30 (± 0.07)	55
Sacarosa	0.5	190	4.5	CGSH-0.5-190/4.5	4.8 (± 1.5)	53

* (g carbono/100 g pseudocarbono)

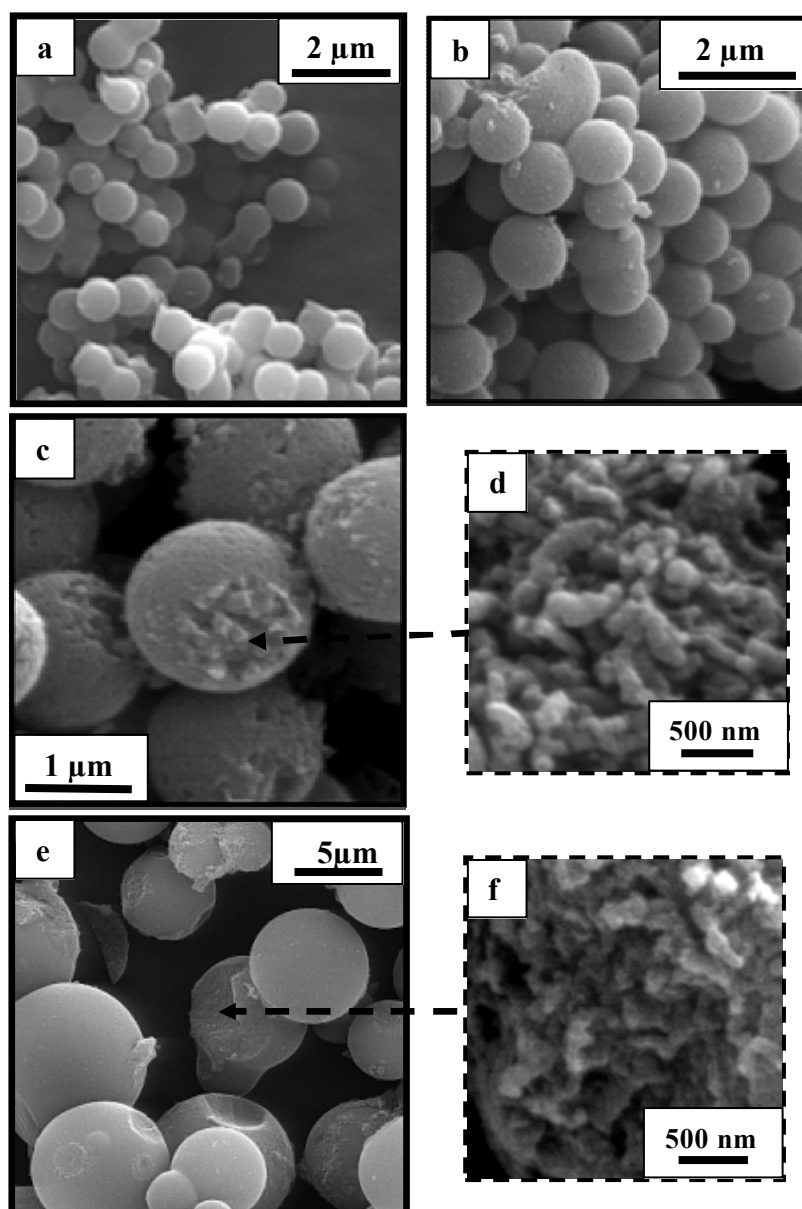


Figura 4.22. Imágenes de SEM de una muestra de *pseudocarbono* carbonizada a 800°C (a) y de muestras de *pseudocarbonos* grafitizados catalíticamente a 900°C con Ni (b, c y d). a) glucosa, C = 1 M, T = 230°C y t = 1 h (CGH-1-230/1), b) almidón, C = 0.25 M, T = 180°C y t = 4.5 h (CGAH-0.25-180/4.5), c) glucosa, C = 1 M, T = 240°C y t = 1 h (CGGH-1-240/1), d) ampliación del interior de una esfera rota de la muestra de la Figura (c), e) sacarosa, C = 0.5 M, T = 190°C y t = 4.5 h (CGSH-0.5-190/4.5) y f) ampliación del interior de una esfera rota de la muestra de la Figura (e).

4.3.3. Caracterización estructural de las nanoestructuras de carbono gráfico (NCGs) extraídas de las muestras grafitizadas catalíticamente

Como se mostró en el apartado anterior, los carbonos grafitizados catalíticamente contienen NCGs embebidas en una matriz de carbono amorfo. Este carbono amorfo se caracteriza por su bajo ordenamiento estructural y por una porosidad estrecha. Estas características son poco deseables en materiales que vayan a ser empleados como soportes de electrocatalizadores (ver Capítulo 6), puesto que en ese caso se requiere que los materiales posean una buena conductividad eléctrica (elevado grado de ordenamiento estructural) y una estructura porosa fácilmente accesible que facilite, por un lado, una alta dispersión del catalizador (v.g. Pt) y, por otro, altas velocidades de transferencia de materia. En este sentido, las nanoestructuras de carbono gráfico reúnen estas características, por lo que resulta interesante extraerlas de la matriz carbonosa en la que se hayan embebidas. Para lograr este objetivo, las muestras de carbono obtenidas por grafitización catalítica fueron sometidas a un proceso de oxidación en fase líquida con una disolución ácida de permanganato potásico. Este tratamiento oxidativo permite la eliminación selectiva del carbono amorfo, dada la diferente reactividad del carbono amorfo y del carbono gráfico (Hernadi y col., 2001). De este modo, se obtiene un material compuesto únicamente por carbono gráfico. Esta metodología ya ha sido empleada por otros autores para purificar nanotubos de carbono (Hiura y col., 1995; Colomer y col., 1998; Colomer y col., 1999; Hernadi y col., 2001; Biró y col., 2002; Han y col., 2003; Zhang y col., 2003). La reacción que tiene lugar con el carbono amorfo (C) es: $3C + 4KMnO_4 + 4H^+ \rightarrow 4MnO_2 + 3CO_2 + 4K^+ + 2H_2O$. Como resultado, el carbono amorfo es oxidado a CO_2 o convertido en un compuesto soluble que puede ser eliminado por centrifugación o filtración. Por el contrario, el carbono gráfico, que se recoge como una fracción insoluble al centrifugar o filtrar, permanece prácticamente inalterado; únicamente se forman algunos grupos funcionales oxigenados en su superficie, que lo convierten en un material altamente hidrofílico. Esos grupos oxigenados son básicamente grupos carbonilo, hidroxilo y carboxilo (Hiura y col., 1995; Aitchison y col., 2007; Rasheed y col., 2007; Zhang y col., 2003). El aumento del contenido en oxígeno de las muestras queda patente en la Tabla 4.7, donde se indica la composición elemental de dos

muestras grafitizadas catalíticamente antes y después del tratamiento oxidativo. Así, la relación atómica (O/C) de GH-1-240/0.5-ox es ~ 4 veces superior a la de GH-1-240/0.5. En el caso del almidón, el incremento es todavía más acusado, de modo que la relación atómica (O/C) de AH-0.25-200/4.5-ox es ~ 10 veces superior a la de AH-0.25-200/4.5.

Tabla 4.7. Composición elemental (% en peso) de los materiales de carbono grafitico obtenidos a partir de azúcares tratados hidrotermalmente.

Carbono	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	(O/C) _{atómica}
AH-0.25-200/4.5	95.50	0.09	0.19	0.01	0.24	0.002
AH-0.25-200/4.5-ox	96.65	0.18	0.24	0.02	2.58	0.02
GH-1-240/0.5	96.16	0.15	0.27	0.01	0.99	0.008
GH-1-240/0.5-ox	95.21	0.27	0.29	0.02	3.69	0.03

El rendimiento global del proceso de carbonización + oxidación oscila entre el 18 y el 24 % (g NCGs/100g *pseudocarbono*), siendo el rendimiento del proceso de oxidación de ~ 40 % (Tabla 4.8). Esto significa que se extraen ~ 0.4 g de NCGs por cada gramo de material grafitizado catalíticamente.

Tabla 4.8. Rendimiento de los procesos de carbonización y oxidación de los diferentes precursores de carbono.

Precursor de carbono	Rendimiento carbonización (g C/100 g <i>pseudocarbono</i>)	Rendimiento ECGs (g NCGs/100g C)*
Glucosa	51.9 \pm 4.7	35
Sacarosa	53.8 \pm 1.1	44
Almidón	53.0	40

* Muestra obtenida tras el proceso de oxidación

Ha de mencionarse que las muestras grafitizadas catalíticamente poseen $\sim 2.5 - 4$ % de cenizas, correspondientes a níquel que no ha podido ser eliminado mediante el tratamiento con ácido HCl debido a que probablemente se encuentra encapsulado dentro

de una capa de carbono grafitico. Sin embargo, durante el tratamiento oxidativo con KMnO_4 tiene lugar la completa disolución del metal residual presente en los carbonos grafitizados catalíticamente. Así, el análisis termogravimétrico de las muestras oxidadas pone de manifiesto que la cantidad de catalizador residual es $< 0.5 \%$. Esto indica que el tratamiento oxidativo permite una completa eliminación del metal residual presente en los carbonos grafitizados catalíticamente. En consecuencia, tanto la eliminación del carbono amorfo como la del Ni empleado en la grafitización catalítica, se pueden efectuar simultáneamente durante el tratamiento oxidativo con KMnO_4 . Esto resulta interesante dado que demuestra que se requiere una única etapa para eliminar ambos componentes (carbono amorfo y catalizador), lo que constituye una simplificación evidente del proceso de síntesis de las NCGs.

El análisis mediante SEM del producto sólido final resultante del tratamiento oxidativo, pone de manifiesto que durante esta etapa tiene lugar la disgregación de las partículas esféricas como consecuencia de la eliminación del carbono amorfo (Figuras 4.23a, 4.24a, 4.24b y 4.25a). De este modo, las nanoestructuras grafiticas quedan completamente liberadas. Estas nanoestructuras poseen dimensiones submicrométricas. Más concretamente, las nanoestructuras globulares presentan diámetros de $\sim 100 - 200 \text{ nm}$ (ver Figuras 4.23a y 4.24a) y las nanoestructuras filamentosas tienen un diámetro de $\sim 130 - 220 \text{ nm}$ y una longitud en torno a $300 - 1100 \text{ nm}$ (ver Figuras 4.24a, 4.24b y 4.25a). El posterior análisis de las muestras mediante TEM permite observar de una manera más precisa el tipo de nanoestructuras que se forman. Así, en las Figuras 4.23b, 4.23c, 4.24c, 4.24d y 4.25b se puede observar la presencia de nanocápsulas, nanoespirales y nanocintas, si bien el tipo de nanoestructura predominante en todas las muestras son las nanoespirales (ver Figuras 4.23b, 4.23e y en especial 4.25b). Así mismo, el análisis mediante TEM de estas muestras permite verificar que el carbono amorfo ha sido completamente solubilizado, de modo que el material sólido obtenido tras el tratamiento con KMnO_4 consiste exclusivamente en NCGs.

El grado de ordenamiento cristalino de las NCGs se analizó mediante el empleo de las siguientes técnicas (enumeradas según el orden que se va a seguir en la discusión):

i) Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM y SAED), ii) difracción de rayos X y iii) espectroscopía Raman. Por su parte, las características texturales fueron estudiadas mediante la realización de isothermas de adsorción física de N_2 a -196°C .

La microscopía electrónica de transmisión permite analizar el grado de cristalinidad de las NCGs a partir de: a) difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y b) microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En las Figuras 4.23f, 4.24f y 4.25d aparecen reflejados los espectros SAED, mientras que las Figuras 4.23d, 4.23e, 4.24e y 4.25c corresponden a imágenes de HRTEM. En los espectros SAED se aprecian, además de la reflexión (002), las reflexiones (110), (10) y (004), características de materiales grafiticos policristalinos con una alta organización estructural. Cuanto más continuos y difusos son los anillos en los espectros SAED, menor es el grado de ordenamiento cristalino (Beyssac y col., 2003a). En este caso, se aprecian modulaciones de la banda (10), en lugar de reflexiones (100) y (112), al mismo tiempo que se observa un anillo (002) completo y ancho.

Las imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) en el modo “002 lattice fringes”, permiten observar la disposición de las capas grafiticas en las nanoestructuras de carbono grafitico. Así, en las Figuras 4.23d, 4.23e, 4.24e y 4.25c se pueden apreciar capas grafiticas bien apiladas en la dirección del eje c y bien alineadas en la dirección del eje a , de modo que mantienen una distancia constante entre ellas, correspondiente a la distancia entre planos (002). Estas capas grafiticas se disponen paralelas a la superficie de la partícula metálica que produjo la grafitización. En este sentido, en la Figura 4.23d aparece reflejada la disposición de las capas grafiticas en una nanoespiral. Se observa una cierta distorsión o desorden de las capas grafiticas en las curvaturas para poder acomodarse a la partícula metálica responsable de su grafitización. A partir de las imágenes de HRTEM se puede estimar el tamaño de los microcristales en la dirección del eje c , L_c , de modo que éste se encuentra entre $\sim 9 - 20 \text{ nm}$ ($\sim 30 - 60$ capas de grafeno). Estos resultados demuestran que el material obtenido tras el proceso oxidativo con KMnO_4 se compone exclusivamente de nanoestructuras grafiticas.

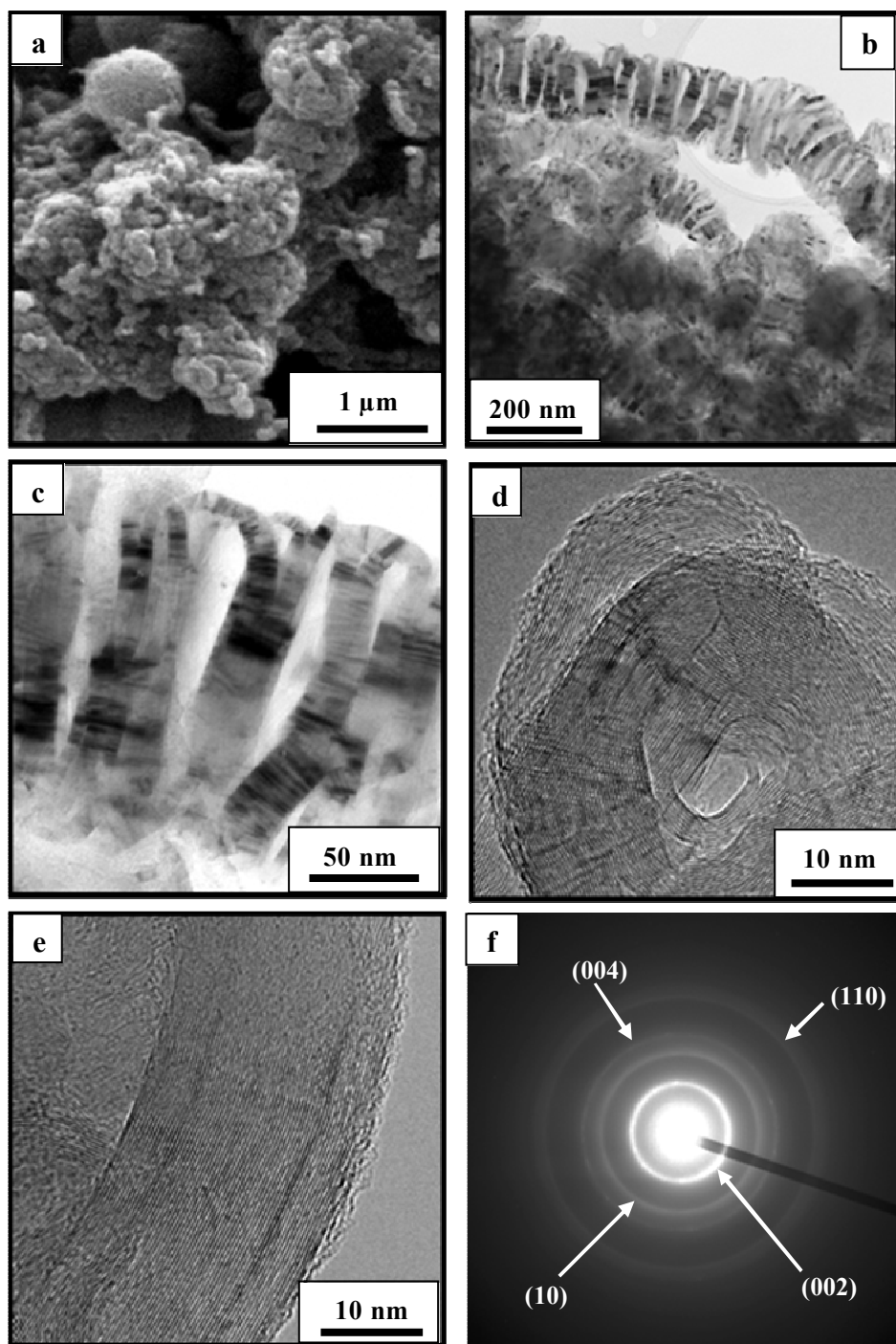


Figura 4.23. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir del *pseudocarbono* procedente del tratamiento hidrotermalmente de glucosa ($C = 1M$, $T = 240^{\circ}C$ y $t = 1\ h$) (CGGH-1-240/0.5-ox). a) SEM, b) y c) TEM, d) y e) HRTEM y f) SAED.

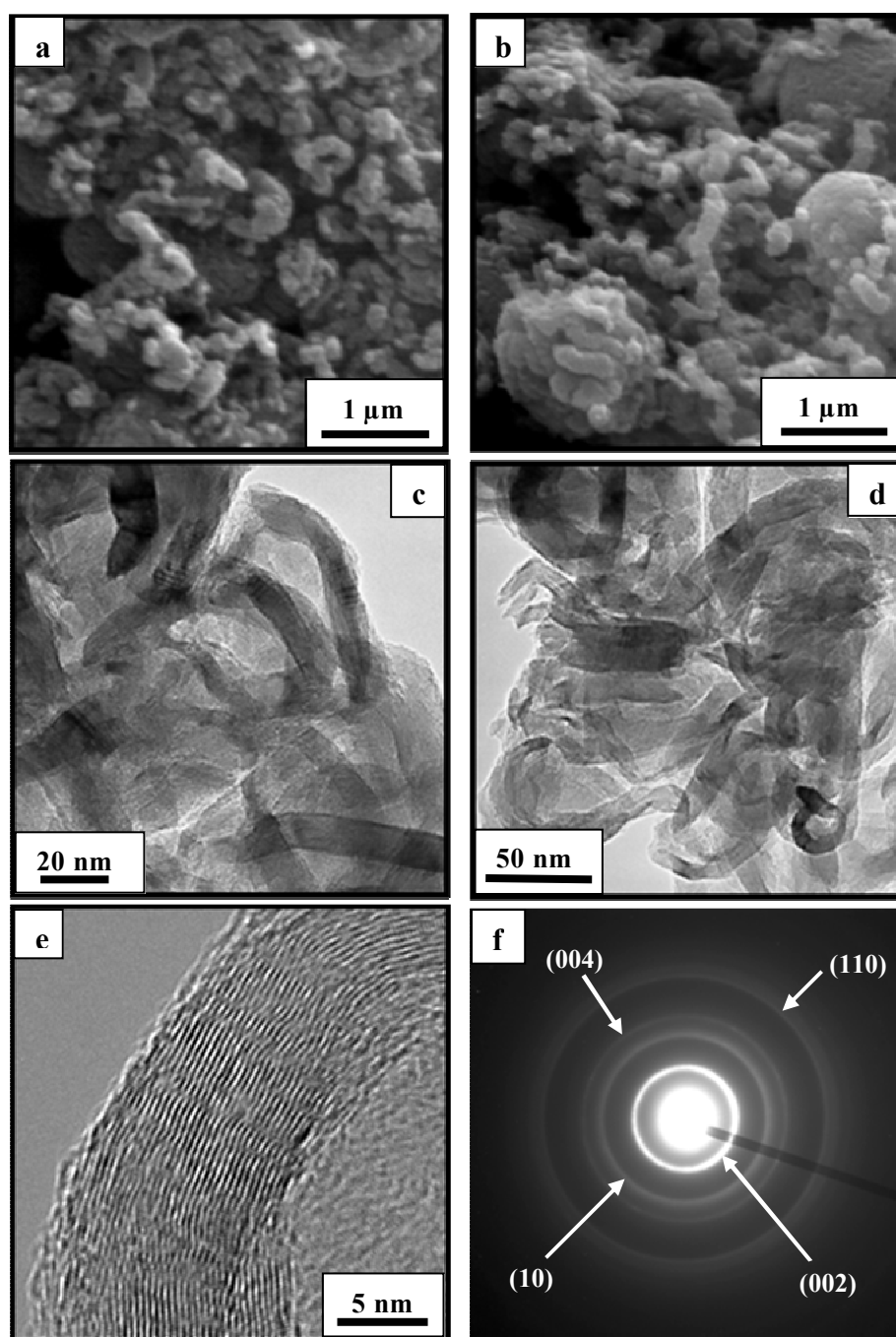


Figura 4.24. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir del *pseudocarbono* procedente del tratamiento hidrotermal de almidón ($C = 0.25$ M, $T = 180$ ó 200°C , $t = 4.5$ h). a) SEM de CGAH-0.25-180/4.5-ox, b) SEM de CGAH-0.25-200/4.5-ox, c) y d) TEM de CGAH-0.25-180/4.5-ox, e) HRTEM de CGAH-0.25-180/4.5-ox y f) SAED de CGAH-0.25-180/4.5-ox.

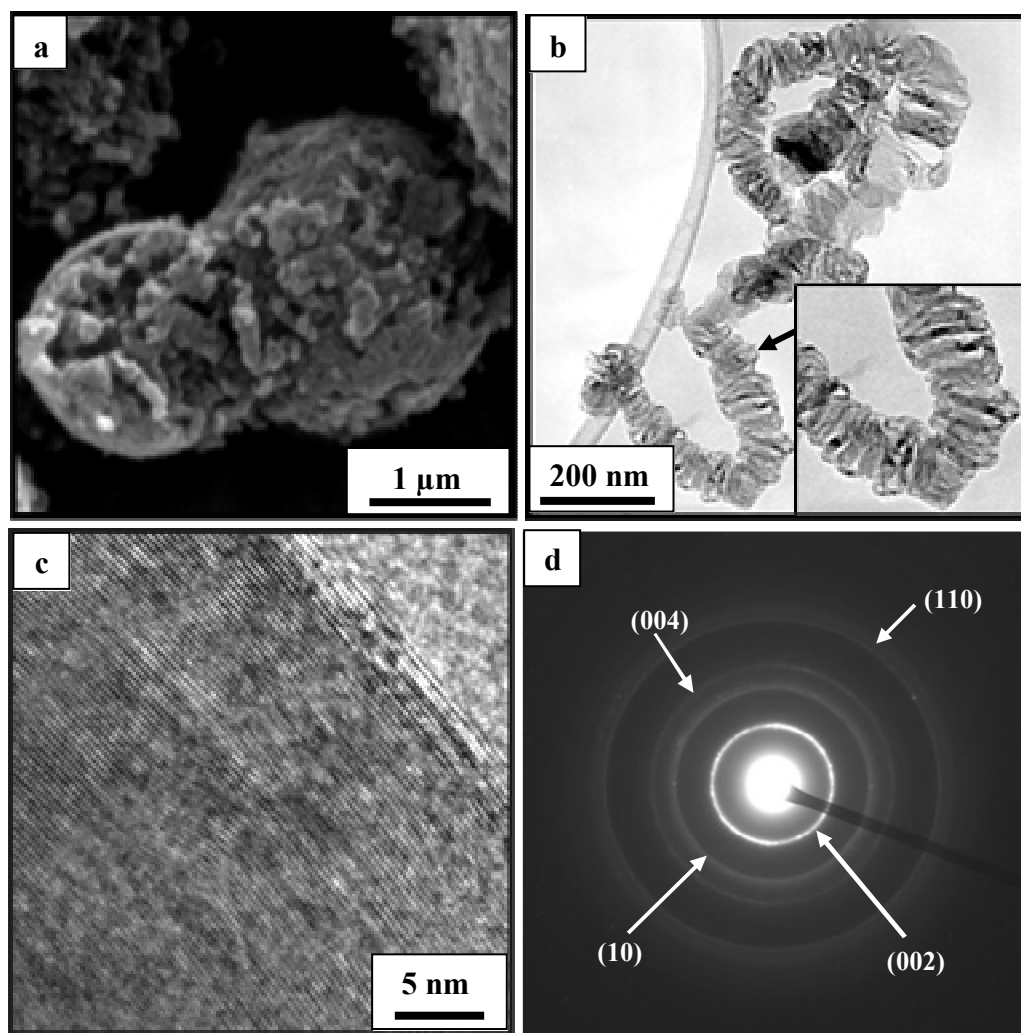


Figura 4.25. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir del *pseudocarbono* procedente del tratamiento hidrotermal de sacarosa ($C = 0.5 \text{ M}$, $T = 190^\circ\text{C}$ y $t = 4.5 \text{ h}$) (SH-0.5-190/4.5). a) SEM, b) y c) TEM, d) y e) HRTEM y f) SAED.

En la Figura 4.26 se muestran los espectros de difracción de rayos X de carbonos grafitizados catalíticamente antes y después del tratamiento oxidativo. En los espectros correspondientes a las NCGs se aprecian claramente 4 reflexiones, que concuerdan con los anillos de las imágenes de SAED (Figuras 4.23f, 4.24f y 4.25d). El intenso pico presente a $2\theta \sim 26^\circ$ corresponde a la reflexión (002), la banda a $\sim 43^\circ$ es la reflexión (10),

el pico a $\sim 54^\circ$ corresponde a la reflexión (004) y el pico a $\sim 78^\circ$ es la reflexión (110). Se puede observar que el tratamiento oxidativo ocasiona un aumento en la intensidad de los picos del espectro de difracción de rayos X, especialmente del pico (002), en el que se aprecia también un estrechamiento de la base como consecuencia de la eliminación del carbono amorfo. El cálculo de los parámetros de tamaño cristalino antes y después del tratamiento oxidativo, pone de relieve que las muestras conservan sus parámetros de cristalinidad (d_{002} , L_c y L_a) (ver Tabla 4.9), lo que evidencia que el tratamiento oxidativo empleado no origina una degradación de la estructura de las NCGs.

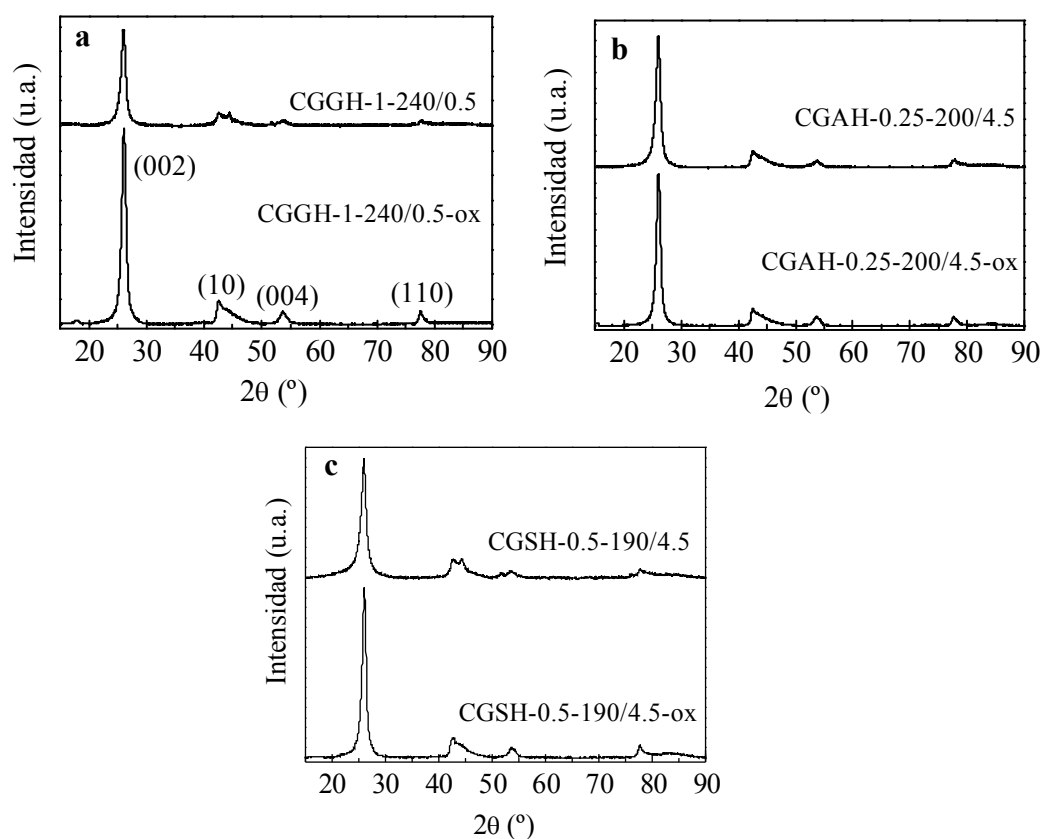


Figura 4.26. Espectros de difracción de rayos X de carbonos grafitizados catalíticamente, antes y después del tratamiento oxidativo. a) glucosa tratada hidrotermalmente ($C = 1$ M, $T = 240^\circ\text{C}$ y $t = 0.5$ h), y b) almidón tratado hidrotermalmente ($C = 0.25$ M, $T = 200^\circ\text{C}$ y $t = 4.5$ h), y c) sacarosa tratada hidrotermalmente ($C = 0.25$ M, $T = 190^\circ\text{C}$ y $t = 4.5$ h).

En la Tabla 4.9 se indican los valores de los parámetros cristalinos (d_{002} , L_c y L_a) determinados a partir de los espectros de difracción de rayos X. Todas las NCGs presentan un grado de ordenamiento similar, con valores de la distancia entre planos, d_{002} , de 0.342 - 0.344 nm, y tamaños de cristal en la dirección de los ejes c y a , L_c y L_a , de 8.7 - 9.4 nm y 23 - 27 nm respectivamente. En todos los casos, el ordenamiento estructural es mayor en la dirección del plano basal que en la dirección perpendicular ($L_a > L_c$). Por su parte, la distancia entre planos (d_{002}) es superior a la del grafito (0.3354 nm), lo que sugiere que se trata de materiales con una cierta distorsión en el ordenamiento cristalino (carbono turbostrático) (Inagaki, 2000). Si se compara el grado de ordenamiento de los carbonos grafiticos sintetizados en el presente capítulo con el de los carbonos grafiticos nanomoldeados sintetizados en el Capítulo 3 en las condiciones más similares, es decir, CR-3Ni-500/900 y CA-3Ni-500/900 (menor $T_{\text{carbonización}}$, y por tanto, presencia de grupos funcionales), se observa que el grado de ordenamiento de las NCGs es similar al de dichos carbonos grafiticos, a pesar de que la cantidad de metal es algo inferior (2 mmol Ni·g⁻¹ C en las NCGs vs. 3 mmol Ni·g⁻¹ C en los carbonos grafiticos nanomoldeados).

Tabla 4.9. Propiedades estructurales de las NCGs deducidas por difracción de rayos X.

Precursor	Conc. (M)	T (°C)	t (h)	Código	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)
Glucosa	1	240	0.5	CGGH-1-240/0.5-ox	0.342	9.1	24
	1	240	1	CGGH-1-240/1-ox	0.344	9.3	24
Almidón	0.25	200	4.5	CGAH-0.25-200/4.5-ox	0.342	9.4	23
	0.25	180	4.5	CGAH-0.25-180/4.5-ox	0.343	9.3	24
Sacarosa	0.5	190	4.5	CGSH-0.5-190/4.5-ox	0.342	8.7	27

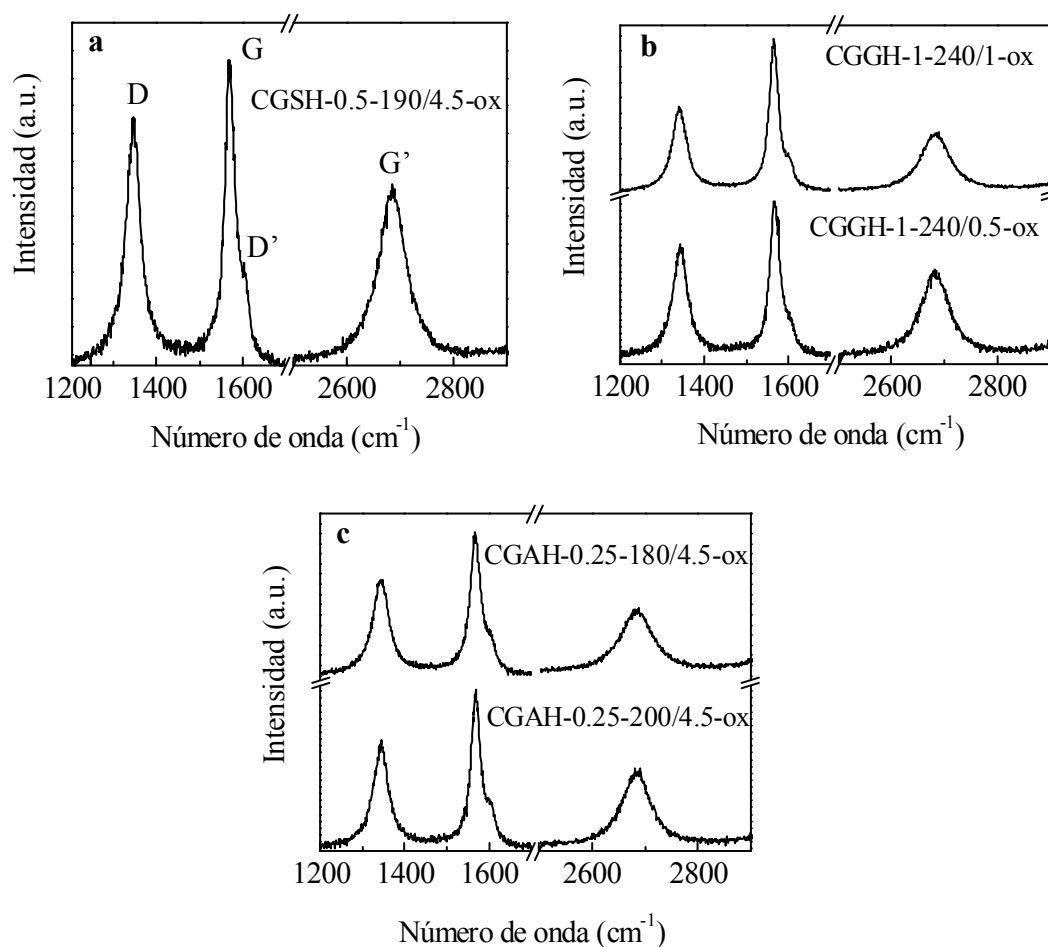


Figura 4.27. Espectros Raman característicos de las NCGs obtenidas a partir de sacáridos tratados hidrotermalmente. a) sacarosa tratada hidrotermalmente ($C = 0.5$ M, $T = 190^{\circ}\text{C}$ y $t = 4.5$ h), b) glucosa tratada hidrotermalmente ($C = 1$ M, $T = 240^{\circ}\text{C}$ y $t = 0.5$ ó 1 h), y c) almidón tratado hidrotermalmente ($C = 0.25$ M, $T = 180$ ó 200°C , $t = 4.5$ h).

Los espectros Raman de primer ($1200 - 1700\text{ cm}^{-1}$) y segundo orden ($2500 - 2900\text{ cm}^{-1}$) de las NCGs aparecen recogidos en la Figura 4.27. Son espectros típicos de materiales de medio a elevado grado de ordenamiento estructural. Así, en el espectro Raman de primer orden aparecen tres bandas: D ($\sim 1342 - 1353\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1565 - 1580\text{ cm}^{-1}$) y D' ($\sim 1600 - 1610\text{ cm}^{-1}$), cuya interpretación ya se ha explicado en el Capítulo 3. Es importante destacar la ausencia de la banda D'', observada en los

materiales preparados en el Capítulo 3 y que se atribuye al carbono amorfo. Por su parte, en el espectro Raman de segundo orden aparece la banda G' a $\sim 2680 - 2700 \text{ cm}^{-1}$. Desde un punto de vista cualitativo, se puede apreciar como, al aumentar el grado de ordenamiento estructural (por ejemplo, CGGH-1-240/1-ox > CGGH-1-240/0.5-ox), las bandas G y G' se hacen más intensas y estrechas, mientras que las bandas D y D' pierden intensidad. Es importante destacar que en las muestras oxidadas el espectro Raman es idéntico independientemente de la zona de la muestra que se enfocara. Sin embargo, en las muestras no oxidadas la intensidad de las bandas características del espectro varía considerablemente de unas zonas de la muestra a otras. Esto refleja el hecho de que las muestras no oxidadas están constituidas por una mezcla de carbono grafitico y carbono amorfo. En estas circunstancias, el análisis espectral variará con la proporción $C_{\text{grafítico}}/C_{\text{amorfo}}$ de cada zona seleccionada.

En la Tabla 4.10 se indican los parámetros Raman de las NCGs. La relación de intensidades de las bandas D y G del espectro Raman de primer orden, I_D/I_G , es un parámetro comúnmente utilizado en la literatura para estimar el grado de orientación cristalina de los materiales de carbono (Lespade y col., 1984; Ohana y col., 1989; Beyssac y col., 2003b). En este sentido, un pequeño valor de la relación de intensidades de las bandas D y G ($I_D/I_G < 0.5$) es indicativo de un alto grado de ordenamiento estructural (Tuinstra y Koenig, 1970; Lespade y col., 1984; Cuesta y col., 1994). Los materiales aquí estudiados presentan valores de I_D/I_G en el rango 0.956 - 1.22. Si bien se aprecia una disminución del valor de I_D/I_G al aumentar L_c (v.g. mayor grado de ordenamiento estructural), el valor de dicho parámetro es relativamente elevado. De hecho, si se aplica a los materiales aquí estudiados la relación postulada por Tuinstra y Koenig (1970) entre el parámetro I_D/I_G y el inverso de L_a , se obtendrían valores de L_a inferiores a los calculados por difracción de rayos X. Por tanto, estos resultados parecen contradecir los obtenidos mediante difracción de rayos X. Sin embargo, ha de señalarse que la información proporcionada por ambas técnicas es complementaria (Cuesta y col., 1998) y no equivalente como se pensó en un principio. De este modo, el hecho de que la relación de intensidades presente un valor superior al esperado, puede deberse a dos causas:

- a) Una alta concentración de grupos superficiales oxigenados en las NCGs. Así, algunos autores han constatado que la introducción de grupos oxigenados como consecuencia del proceso de oxidación, da lugar a un incremento de la banda D y, por tanto, un aumento de la relación de intensidades de las bandas D y G (Tian y col., 2006; Chen y col., 2007). Sin embargo, en el caso de los materiales aquí estudiados, esta causa puede descartarse dado que no se aprecia un aumento de dicha relación al comparar los espectros Raman antes y después del proceso de oxidación.
- b) Wang y col (1990), basándose en el trabajo de Katagari y col. (1988), atribuyen la discrepancia encontrada entre los resultados de difracción de rayos X y espectroscopía Raman a que la orientación de los microcristales tiene una gran influencia sobre la banda D, mientras que no afecta a las medidas de difracción de rayos X en polvo, donde los microcristales sobre los que se promedia están orientados al azar en todas las direcciones posibles. En este sentido, Delhaes y col. (2006) mostraron que, en materiales compuestos por nanoestructuras, habría que diferenciar entre la longitud de un microcristal perfecto (L_1) y la longitud total asociada a microcristales distorsionados (L_2). Esta morfología se ilustra en la Figura 4.28. Evidentemente, las NCGs son estructuras altamente distorsionadas como se aprecia a partir de las imágenes de TEM. Así pues, este hecho es la causa más probable de que las NCGs aquí sintetizadas presenten valores de I_D/I_G superiores a los esperados.

Tabla 4.10. Parámetros Raman de las NCGs.

Precursor	Conc. (M)	T (°C)	t (h)	Código	I_D/I_G	$\Delta\nu_G$ (cm^{-1})
Glucosa	1	240	0.5	CGGH-1-240/0.5-ox	1.06	26.2
	1	240	1	CGGH-1-240/1-ox	0.956	24.7
Almidón	0.25	200	4.5	CGAH-0.25-200/4.5-ox	1.02	27.3
	0.25	180	4.5	CGAH-0.25-180/4.5-ox	1.02	30.1
Sacarosa	0.5	190	4.5	CGSH-0.5-190/4.5-ox	1.22	27.6

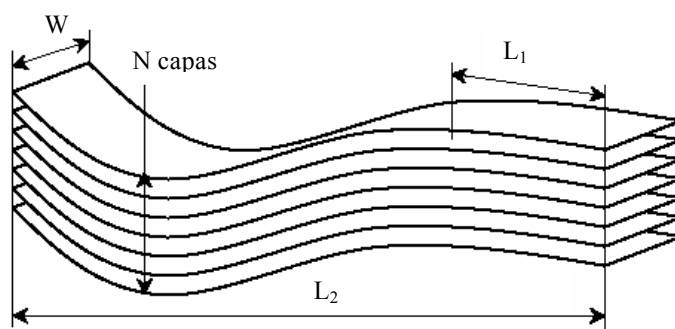


Figura 4.28. Representación esquemática de una NCG (nanocinta) (Delhaes y col., 2006).

Además de la relación de intensidades de las bandas D y G, la anchura a la semialtura de la banda G ($\Delta\nu_G$) es también un parámetro Raman ampliamente utilizado para caracterizar materiales de carbono desde un punto de vista estructural (Lespade y col., 1984; Cuesta y col., 1994; Yoshida y col., 2006). Lespade y col. (1984) observaron que la anchura de la banda G disminuye al aumentar el grado de ordenamiento bidimensional. Los valores de $\Delta\nu_G$ medidos para las NCGs siguen esta tendencia, aunque en el caso de la muestra CGAH-0.25-180/4.5-ox se obtiene un valor anormalmente alto. Puesto que la banda G corresponde al modo de simetría E_{2g} correspondiente a la vibración en oposición de fase de los enlaces C-C de los planos basales, su anchura estaría asociada a la distribución de longitudes de enlace C-C. El elevado valor de $\Delta\nu_G$ de la muestra CGAH-0.25-180/4.5-ox implicaría, por tanto, una mayor distribución de longitudes de enlace C-C que en el resto de muestras. Esta mayor distribución de longitudes de enlace podría estar causada por la presencia de un mayor número de zonas curvadas en las NCGs. Los valores obtenidos para el parámetro $\Delta\nu_G$ son similares a los de algunos grafitos convencionales (Cuesta y col., 1994; Shibagaki y col., 2001), lo que demuestra el alto grado de grafitización de las NCGs sintetizadas. Esto pone de manifiesto que los resultados deducidos a partir del parámetro $\Delta\nu_G$ son coherentes con los obtenidos mediante difracción de rayos X.

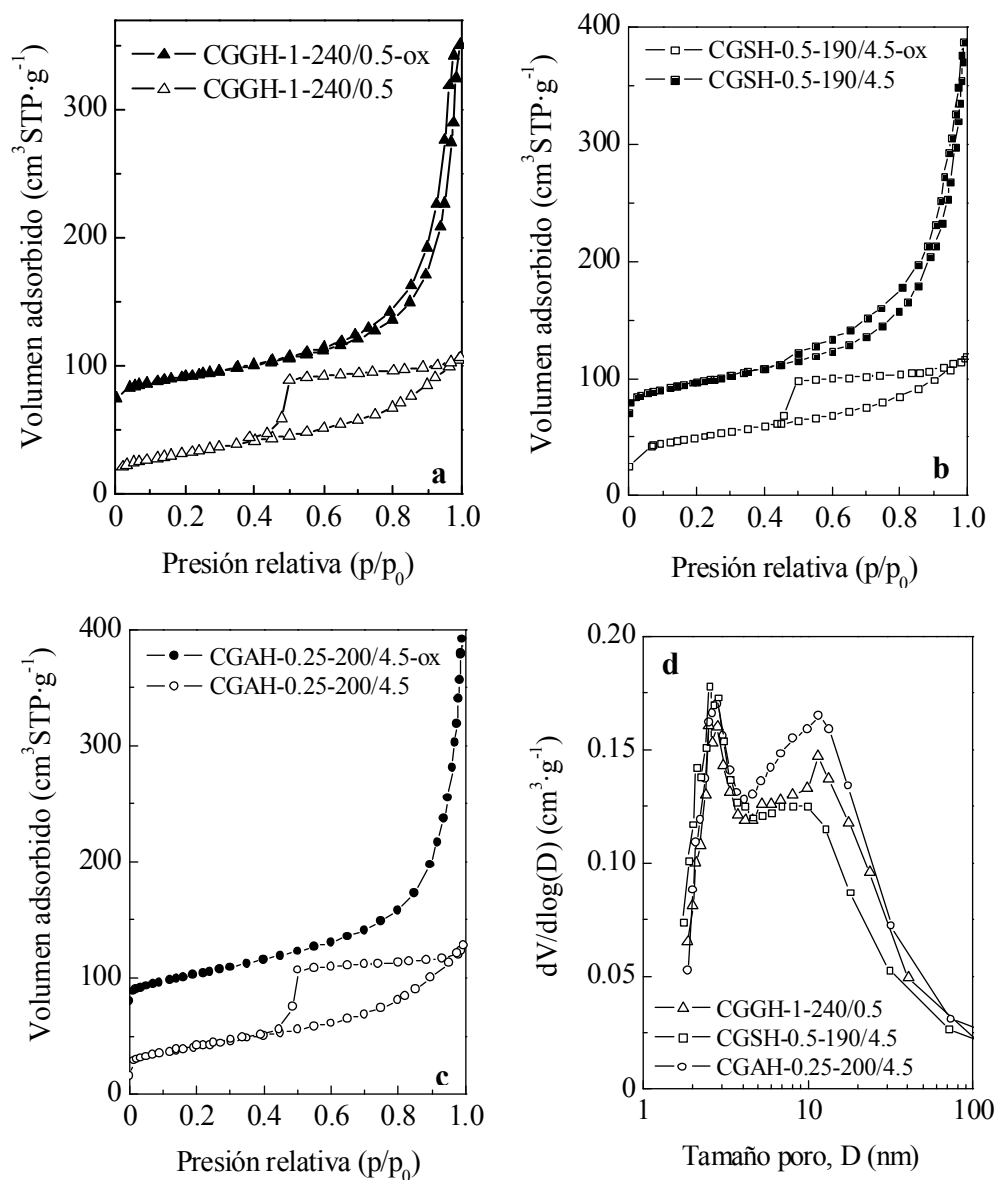


Figura 4.29. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ (a, b y c) y distribuciones de tamaño de poro (d) de muestras grafitizadas catalíticamente, antes y después del tratamiento oxidativo. En las Figuras (a) y (b) las isothermas de CGGH-1-240/0.5-ox y CGSH-0.5-190/4.5-ox han sido desplazadas verticalmente 60 cm³·g⁻¹, mientras que en la Figura (c) la isoterma de CGAH-0.25-200/4.5-ox ha sido desplazada verticalmente 70 cm³·g⁻¹.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los carbonos grafitizados catalíticamente, antes y después del tratamiento oxidativo, se muestran en la Figura 4.29. Se observa que los materiales carbonizados (no oxidados) presentan isothermas de tipo IV con ciclo de histéresis de tipo H2, lo cual es indicativo de la existencia de constricciones probablemente asociadas al carbono amorfo. En este sentido, se observan dos máximos en la distribución de tamaños de poro, el primero a 2.5 - 2.8 nm y el segundo a 8 - 12 nm en todos los casos (Figura 4.29d). El mismo comportamiento se observó en los carbonos grafiticos nanomoldeados descritos en el Capítulo 3. Por el contrario, las isothermas de adsorción obtenidas para las NCGs carecen de ciclo de histéresis y presentan elevadas adsorciones de N_2 para $p/p_0 > 0.8 - 0.85$. La forma de estas isothermas es típica de materiales nanoparticulados que carecen de poros estructurales. En este caso, la adsorción tiene lugar sobre la superficie externa de las nanoestructuras, de modo que el área superficial BET medida corresponderá a la superficie externa. Esto se confirmó con los resultados deducidos a partir de la aplicación del método α_s a la rama de adsorción de la isoterma de N_2 . Así, en la Figura 4.30 se muestran las gráficas α_s de una muestra carbonizada (CGAH-0.25-200/4.5) y de una oxidada (CGAH-0.25-200/4.5-ox). Mientras que la Figura 4.30a refleja la estructura de un material mesoporoso que contiene una cierta proporción de microporos, la Figura 4.30b, correspondiente a las NCGs, es típica de un material que carece de porosidad estructural, tanto en el rango de los microporos como en el de los mesoporos. La desviación de la linealidad que se observa en este caso para $\alpha_s > 2$ ($p/p_0 > 0.85$) corresponde a la adsorción en los espacios interparticulares existentes entre las nanoestructuras. Por otra parte, en el caso de las NCGs (CGAH-0.25-200/4.5-ox) se observa que el tramo lineal inicial de la representación α_s pasa por el origen, lo que demuestra que carece de microporos. En contraste, en el caso de la muestra carbonizada (CGAH-0.25-200/4.5), la extrapolación del tramo lineal inicial indica la existencia de un volumen de microporos de $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabla 4.11). En la Figura 4.30a se ilustra el cálculo del volumen de microporos (V_{microp}), así como del volumen de poros estructurales (V_s) y del volumen de espacios interparticulares (V_i). Así, mientras que el volumen de microporos viene dado por la intersección con el eje de ordenadas de la extrapolación del tramo lineal inicial de la curva, el volumen de poros estructurales viene dado por la intersección con el eje de ordenadas de la extrapolación de

la meseta a presiones relativas elevadas (restando V_{microp}). El volumen de espacios interparticulares se calcula como la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos y poros estructurales. Por otra parte, la pendiente de la meseta a presiones relativas elevadas está relacionada con la superficie externa del material. El cálculo de dicha superficie externa se realiza como se indica en la Figura 4.30b.

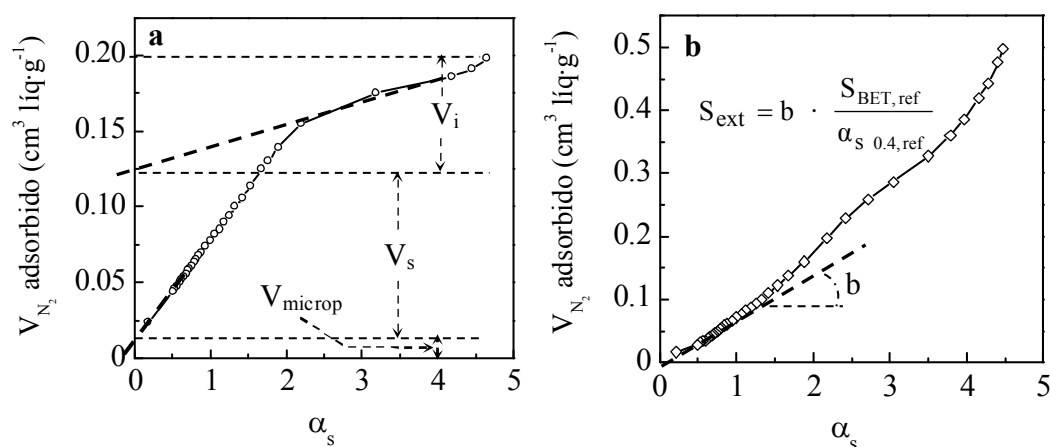


Figura 4.30. Representación α_s de la rama de adsorción de las isothermas de N_2 de una muestra grafitizada catalíticamente (almidón, $C = 0.25$ M, $T = 200^\circ\text{C}$ y $t = 4.5$ h), antes (a) y después (b) del tratamiento oxidativo. Figura (a): V_{microp} = volumen de microporos, V_s = volumen de poros estructurales y V_i = volumen de espacios interparticulares. Figura (b): S_{ext} = superficie externa, b = pendiente del tramo lineal inicial, $S_{\text{BET,ref}}$ = superficie específica BET del material de referencia, $\alpha_{s,0.4,\text{ref}}$ = valor α_s del material de referencia a una $p/p_0 = 0.4$.

En la Tabla 4.11 se indican las propiedades texturales de los materiales de carbono. Se puede apreciar que el tratamiento oxidativo ocasiona una reducción del área BET de los materiales. Así, mientras que los materiales grafitizados catalíticamente poseen áreas BET en el rango $142 - 174 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, las NCGs poseen áreas BET en el rango $114 - 134 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Esta reducción de la superficie específica es consecuencia de la eliminación del carbono amorfo. Por el contrario, el volumen total de poros experimenta un considerable incremento, pasando de $\sim 0.2 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ en el caso de los materiales carbonizados a $\sim 0.5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ para las NCGs. En este caso, el volumen de poros

corresponde únicamente a las cavidades interparticulares existentes entre las NCGs. Además, en el caso de las NCGs se observa que la superficie externa deducida por el análisis α_s es similar a la S_{BET} , lo que justifica su identificación con la superficie externa. Estos resultados ponen de manifiesto que las NCGs poseen una porosidad fácilmente accesible, lo cual constituye un factor importante para su empleo como soporte de electrocatalizadores.

Tabla 4.11. Propiedades texturales de los materiales de carbono.

Precursor	Código	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p^a ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Método α_s			
				S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{microp} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_s^b ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_i^c ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Glucosa	CGGH-1-240/0.5	155	0.17	20	0.004	0.11	0.06
	CGGH-1-240/0.5-ox	114	0.45	121	-	-	0.45
Almidón	CGAH-0.25-200/4.5	142	0.20	28	0.01	0.11	0.08
	CGAH-0.25-200/4.5-ox	118	0.50	140	-	-	0.51
Sacarosa	CGSH-0.5-190/4.5	174	0.19	21	0.03	0.10	0.06
	CGSH-0.5-190/4.5-ox	134	0.51	139	-	-	0.51

^a Volumen de poros total obtenido de la adsorción de N_2 a $p/p_0 = 0.99$.

^b Volumen de poros estructurales.

^c Volumen de espacios interparticulares.

4.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones extraídas de los resultados descritos en este capítulo son:

- El tratamiento hidrotermal de glucosa, sacarosa y almidón a temperaturas superiores a 170°C conduce a la obtención de partículas esféricas de tamaño micrométrico ($0.4 - 6 \mu\text{m}$).

-
- El sólido resultante del tratamiento hidrotermal de los sacáridos posee una estructura polimérica y abundantes grupos funcionales oxigenados. Se trata, por tanto, de un material carbonoso, pero no de un verdadero carbono.
 - La modificación de la concentración de la disolución inicial de sacárido, de la temperatura y el tiempo de reacción durante el tratamiento hidrotermal permite modular el tamaño de las microesferas obtenidas. Así, a medida que aumenta la temperatura, la concentración de sacárido o el tiempo de reacción, se produce un incremento en el tamaño de las microesferas, así como un ensanchamiento de su distribución de tamaños.
 - La variación del tipo de sacárido también permite modular el diámetro de las microesferas obtenidas. Se observa la siguiente tendencia en el tamaño de las mismas: glucosa < almidón < sacarosa. Esta modulación del tamaño de las esferas es consecuencia de la variación en el número de especies de descomposición generadas en el tratamiento hidrotermal de los diferentes sacáridos.
 - El rendimiento del tratamiento hidrotermal varía en función de la temperatura, concentración de sacárido, tiempo de reacción y tipo de sacárido. Así, un aumento de los tres primeros parámetros conduce a un aumento del rendimiento, desde valores de 1.5 a 43 g *pseudocarbono*/100 g sacárido. Así mismo, el empleo de di- y polisacáridos eleva el rendimiento en producto con respecto al empleo de un monosacárido.
 - La carbonización de las microesferas generadas en el tratamiento hidrotermal de los sacáridos no modifica su morfología esférica, si bien ocasiona una reducción de su tamaño como consecuencia de la contracción de las mismas durante el proceso de carbonización. El rendimiento de este proceso se encuentra en torno al 50 %.
 - La carbonización de las microesferas de *pseudocarbono* en presencia de Ni conduce a la obtención de nanoestructuras de carbono grafitico (nanocápsulas, nanocintas y nanoespirales) embebidas en una matriz de

carbón amorfo. Durante este tratamiento térmico tiene lugar también una disminución del tamaño de las esferas y una cierta disgregación de las mismas.

- La presencia de grupos funcionales en las microesferas de *pseudocarbón* favorece la impregnación más homogénea de las mismas por el catalizador.
- Las estructuras de carbón grafitico pueden ser obtenidas mediante tratamientos térmicos a temperaturas moderadas, a partir de 730°C.
- La oxidación en fase líquida de las esferas grafitizadas catalíticamente, con una solución ácida de permanganato potásico, permite extraer las nanoestructuras de carbón grafitico embebidas en la matriz de carbón amorfo. De este modo, se obtienen NCGs prácticamente puras (sin carbón amorfo). Dicho tratamiento oxidativo genera grupos oxigenados en la superficie de las NCGs, pero no afecta a su estructura cristalina.
- Las NCGs obtenidas poseen un alto grado de ordenamiento estructural como se deduce de los resultados obtenidos por difracción de rayos X, espectroscopía Raman, HRTEM y SAED.
- Las NCGs sintetizadas poseen un área superficial fácilmente accesible, comprendida entre 114 y 134 m²·g⁻¹, la cual puede ser asignada de forma casi exclusiva a su superficie externa.

4.5. REFERENCIAS

Aida, T.M.; Sato, Y.; Watanabe, M.; Tajima, K.; Nonaka, T.; Hattori, H.; Arai, K. *Dehydration of D-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa*. J. Supercrit. Fluid., vol. 40, 381-8, 2007.

Aili, M.; Xiaomin, W.; Tianbao, L.; Xuguang, L.; Bingshe, X. *Characteristics of carbon microspheres and study on its adsorption isotherms*. Mater. Sci. Eng. A., vol. 443, 54-9, 2007.

Aitchison, T.J.; Ginic-Markovic, M.; Matisons, J.G.; Simon, G.P.; Fredericks, P.M. *Purification, Cutting, and Sidewall Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Potassium Permanganate Solutions*. J. Phys. Chem. C., vol. 111, 2440-6, 2007.

Araujo-Andrade, C.; Ruiz, F.; Martínez-Mendoza, J.R.; Terrones, H. *Infrared and Raman spectra, conformational stability, ab initio calculations of structure, and vibrational assignment of α and β glucose*. J. Mol. Struct.: TEOCHEM, vol. 714, 143-6, 2005.

Beyssac, O.; Brunet, F.; Petitet, J-P.; Goff, B. ; Rouzaud, J-N. *Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature*. Eur. J. Mineral., vol. 15, 937-51, 2003a.

Beyssac, O.; Goffé, B.; Petitet, J-P.; Froigneux, E. ; Moreau, M. ; Rouzaud, J-N. *On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part A, vol. 59, 2267-76, 2003b.

Biró, L.P.; Khanh, N.Q.; Vértesy, Z.; Horváth, Z.; Koós, A.; Gyulai, J.; Kocsonya, A.; Kónya, Z.; Zhang, X. B.; Van Tendeloo, G.; Fonseca, A.; Nagy, J.B. *Catalyst traces and other impurities in chemically purified carbon nanotubes grown by CVD*. Mater. Sci. Eng. C, vol. 19, 9-13, 2002.

Chen, C-C.; Chen, C-F.; Chen, C-M.; Chuang, F-T. *Modification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method as electrocatalyst supports for direct methanol fuel cell applications*. Electrochem. Commun., vol. 9, 159-63, 2007.

Colomer, J-F.; Piedigrosso, P.; Willems, I.; Journet, C.; Bernier, P.; Van Tendeloo, G.; Fonseca, A.; Nagy, J.B. *Purification of catalytically produced multi-wall nanotubes*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., vol. 194, 1998, 3753-8.

Colomer, J-F.; Piedigrosso, P.; Fonseca, A.; Nagy, J.B. *Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis*. Synthetic. Met., vol. 103, 2482-3, 1999.

Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. *Raman microprobe studies on carbon materials*. Carbon, 1994, vol. 32, 1523-32.

Delhaes, P.; Couzi, M.; Trinquecoste, M.; Dentzer, J.; Hamidou, H.; Vix-Guterl, C. *A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes*. Carbon, vol. 44, 3005-13, 2006.

Fitzer, E.; Kegel, B. *Reaktionen von Kohlenstoffgesättigter Vanadiumcarbidschmelze mit ungeordnetem Kohlenstoff (Beitrag zur katalytischen Graphitierung)*. Carbon, vol. 6, 433-46, 1968.

Fuertes, A.B.; Álvarez, S. *Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates*. Carbon, vol. 42, 3049-55, 2004.

Han, S.J.; Yun, Y.K.; Park, K.W.; Sung, Y.E.; Hyeon, T. *Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes*. Adv. Mater., vol. 15, 1922-25, 2003.

Hernadi, K.; Siska, A.; Thien-Nga, L.; Forro, L.; Kiricsi, I. *Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes..* Solid State Ionics, vol. 141-142, 203-9, 2001.

Hiura, H.; Ebbesen, T.W.; Tanihaki, K. *Opening and purification of carbon nanotubes in high yields*. Adv. Mater., vol. 7, 275-6, 1995.

Holstein, W.L.; Moorhead, R.D.; Poppa, H.; Boudart, M. *The palladium-catalyzed conversion of amorphous to graphitic carbon*. Chemistry and Physics of Carbon, vol. 18, Ed. Peter A. Thrower, 1982.

Hu, J.; Li, H.; Huang, X. *Influence of micropore structure on Li-storage capacity in hard carbon spherules*. Solid State Ionics, vol. 176, 1151-9, 2005.

Hu, J.; Li, H.; Huang, X. *Electrochemical behaviour and microstructure variation of hard carbon nano-spherules as anode material for Li-ion batteries*. Solid State Ionics, vol. 178, 265-71, 2007.

Inagaki, M. *New carbons. Control of structure and functions*. Amsterdam: Elsevier; 2000, 14.

Inagaki, M.; Washiyama, M.; Sakai, M. *Production of carbon spherules and their graphitization*. Carbon, vol. 26, 169-72, 1988.

Jin, Y.Z.; Gao, C.; Hsu, W.K.; Zhu, Y.; Huczko, A.; Bystrzejewski, M.; Roe, M.; Lee, C.Y.; Acquah, S.; Kroto, H.; Walton, D.R.M. *Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons*. Carbon, vol. 43, 1944-53, 2005.

Kabyemila, B.M.; Adschiri, T.; Malaluan, R.M.; Arai, K. *Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics*. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 38, 2888-95, 1999.

Kang, Z.C.; Wang, Z.L. *Mixed-valent oxide-catalytic carbonization for synthesis of monodispersed nano sized carbon spheres*. Philos. Mag. B, vol. 73, 905-29, 1996.

Katagari, G.; Ishida, H.; Ishitani, A. *Raman spectra of graphite edge planes*. Carbon, vol. 26, 1988, 565-71.

Lamber, R.; Jaeger, N.; Schulz-Ekloff, G. *Electron microscopy study of the interaction of Ni, Pd and Pt with carbon*. Surf. Sci., vol. 197, 402-14, 1988.

Lespade, P.; Marchand, A.; Couzi, M.; Cruege, F. *Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman*. Carbon, vol. 22, 375-85, 1984.

Lin, M.; Tan, J.P.Y.; Boothroyd, C.; Loh, K.P.; Tok, E.S.; Foo, Y-L. *Dynamical observation of bamboo-like carbon nanotube growth*. Nanoletters, vol. 7, 2234-8, 2007.

Marsh, H.; Warburton, A.P.; *Catalysis of graphitisation*. J. Appl. Chem., vol. 20, 133-142, 1970.

Mathlouthi, M.; Seuvre, A.M.; Birch, G.G. *Relationship between the structures and the properties of carbonhydrates in aqueous solutions: sweetness of chlorinated sugars*. Carbohyd. Res., vol. 152, 47-61, 1986.

Miao, J-Y.; Hwang, D.W.; Narasimhulu, K.V.; Lin, P-I.; Chen, Y-T.; Lin, S-H.; Hwang, L-P. *Synthesis and properties of carbon nanospheres grown by CVD using Kaolin supported transition metal catalysts*. Carbon, vol. 42, 813-22, 2004.

Ohana, I.; Dresselhaus, M.S.; Endo, M. *Raman and X-Ray study of AsF₅/vapor-grown graphite fibers*. Carbon, vol. 27, 417-21, 1989.

Qian, H-S.; Han, F-M.; Zhang, B.; Guo, Y-C.; Yue, J.; Peng, B-X. *Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size*. Carbon, vol. 42, 761-6, 2004.

Rasheed, A.; Howe, J.Y.; Dadmun, M.D.; Britt, P.F. *The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents*. Carbon, vol. 45, 1072-80, 2007.

Sakaki, T; Shibata, M.; Miki, T.; Hirosue, H.; Hayashi, N. *Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation of products*. Bioresource Technol., vol. 58, 197-202, 1996.

Shibagaki, K.; Motojima, S.; Umemoto, Y.; Nishitani, Y. *Outermost surface microstructure of as-grown, heat-treated and partially oxidized carbon microcoils*. Carbon, vol. 39, 1337-42, 2001.

Sinclair, R.; Itoh, T.; Chin, R. *In situ TEM studies of metal-carbon reactions*. Microsc. Microanal., vol. 8, 288-304, 2002.

Sun, X.; Li, Y. *Colloidal Carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 43, 597-601, 2004.

Sun, X.; Li, Y. *Hollow carbonaceous capsules from glucose solution*. J. Colloid Interf. Sci., vol. 291, 7-12, 2005.

Tanger, J.C. IV; Pitzer, K.S. *Calculation of the ionization constant of H₂O to 2273 K and 500 MPa*. AIChE. J., vol. 35, 1631-8, 1989.

Terrés, E.; Panella, B.; Hayashi, T.; Kim, Y.A.; Endo, M.; Dominguez, J.M.; Hirscher, M.; Terrones, H.; Terrones, M. *Hydrogen storage in spherical nanoporous carbons*. Chem. Phys. Lett., vol. 403, 363-6, 2005.

Tian, Z.Q.; Jiang, S.P.; Liang, Y.M.; Shen, P.K. *Synthesis and Characterization of Platinum Catalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes by Intermittent Microwave Irradiation for Fuel Cell Applications*. J. Phys. Chem. B, vol. 110, 5343-50, 2006.

Tuinstra, F.; Koenig, J.L. *Raman spectrum of graphite*. J. Chem Phys., vol. 53, 1126-30, 1970.

Wang, Y.; Alsmeyer, D.C.; McCreery, R.L. *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*. Chem. Mater., vol. 2, 557-63, 1990.

Wang, Q.; Li, H.; Chen, L.; Huang, X. *Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores*. Carbon, vol. 39, 2211-4, 2001.

Wang, Q.; Li, H.; Chen, L.; Huang, X. *Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries*. Solid State Ionics, vol. 152-153, 43-50, 2002.

Wang, P.; Wei, J.; Huang, B.; Qin, X.; Yao, S.; Zhang, O.; Wang, Z.; Xu, G.; Jing, X. *Synthesis and characterization of carbon spheres prepared by chemical vapour deposition*. Mater. Lett., In Press, 2007.

Washiyama, M.; Sakai, M.; Inagaki, M. *Formation of carbon spherules by pressure carbonization-relation to molecular structure of precursor*. Carbon, vol. 26, 303-7, 1988.

Yang, R.; Qiu, X.; Zhang, H.; Li, J.; Zhu, W.; Wang, Z.; Huang, X.; Chen, L. *Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol*. Carbon, vol. 43, 11-6, 2005.

Yoshida, A.; Kaburagi, Y.; Hishiyama, Y. *Full width at half maximum intensity of the G band in the first order Raman spectrum of carbon material as a parameter for graphitization*. Carbon, vol. 44, 2333-5, 2006.

Zhang, J.; Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. *Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, vol. 107, 2003, 3712-8.

Zheng, M.; Cao, J.; Chang, X.; Wang, J.; Liu, J.; Ma, X. *Preparation of oxide hollow spheres by colloidal carbon spheres*. Mater. Lett., vol. 60, 2991-3, 2006.

CAPÍTULO 5. PREPARACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO GRAFÍTICO MEDIANTE GRAFITIZACIÓN CATALÍTICA POR VÍA DIRECTA DE SACÁRIDOS, SERRÍN Y GLUCONATOS DE HIERRO (II) Y COBALTO (II)

5.1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 por Iijima, se ha desarrollado un interés creciente en la síntesis de nuevos materiales de carbono nanoestructurados con estructuras gráficas (Subramoney, 1998; Xia y col., 2003). Así, se han estudiado intensamente, además de los nanotubos de carbono (Iijima, 1991; Ajayan y Zhou, 2001; Serp y col., 2003), las nanofibras de carbono (Rodríguez, 1993; De Jong y col., 2000; Serp y col., 2003), nanocápsulas (Xu y col., 2006) y nanoespirales (Liu y Shen, 2005). Este tipo de materiales poseen unas propiedades únicas que los hacen óptimos para su empleo en aplicaciones avanzadas, muchas de ellas relacionadas con el almacenamiento y la producción de energía (Frackowiak y Béguin, 2001; Joo y col., 2001; Orimo y col., 2003; Aricó y col., 2005; Liu y col., 2006).

Los métodos convencionales de obtención de este tipo de materiales son la descarga en arco (Saito y col., 1993), vaporización por láser (Guo y col. 1995) y deposición química en fase vapor (CVD) mediante plasma (Meyyappan y col., 2003) o térmicamente (Endo y col., 1995). Todos estos métodos requieren el empleo de temperaturas muy elevadas ($> 5000^{\circ}\text{C}$), lo que los hace costosos y complejos a la hora de aumentar la escala de producción. Por tanto, hay un creciente interés en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono grafítico que resulten más económicos y sencillos. En el Capítulo 3 ya se describió una ruta de fabricación de carbonos grafíticos porosos

mediante el empleo de nanomoldes de sílice porosa. Como se comentó en dicho capítulo, la obtención de carbono grafitico se basa en la carbonización del precursor de carbono en presencia de ciertos metales de transición (Fe, Co, Ni, Mn, etc.) que actúan como catalizadores en el proceso de grafitización (Marsh y Warburton, 1970; Derbyshire y col., 1975; Oya y Otani, 1979; Oya y Marsh, 1982). Esto permite transformar una parte del carbono amorfo en carbono grafitico a través de los mecanismos descritos en el Capítulo 3. La principal ventaja de este método radica en que permite obtener estructuras gráficas tanto a partir de precursores grafitizables como no grafitizables, a temperaturas moderadas ($\leq 1000^{\circ}\text{C}$). Esto contrasta con los métodos de grafitización convencionales, los cuales requieren el uso de precursores grafitizables y temperaturas $> 2500^{\circ}\text{C}$.

Hasta el momento, la técnica de la grafitización catalítica ha sido aplicada a precursores poliméricos de carbono, tales como PE y PVA (Maksimova, 2000), alcohol furfurílico (Marsh y col., 1983), geles de resorcinol-formaldehído (Hyeon y col., 2003; Han y col., 2003; Park y col., 2004) y resinas fenólicas (Oya y col., 1980). Así, en el Capítulo 3 se emplearon alcohol furfurílico, sacarosa y una resina fenólica como precursores de carbono grafitico. Se pudo constatar que la obtención de carbono grafitico poroso a partir de sacarosa mediante el método de nanomoldeo es relativamente complejo, pues requiere añadir un catalizador (ácido sulfúrico) a la solución de sacarosa y repetir la etapa de impregnación varias veces para lograr un rendimiento óptimo de carbono. En el Capítulo 4 se mostró una nueva vía de síntesis de carbono grafitico a partir de diferentes sacáridos (glucosa, sacarosa y almidón), mediante el tratamiento hidrotermal de los mismos y su posterior grafitización catalítica con níquel. Este método permite obtener partículas de morfología esférica compuestas por una mezcla de carbono grafitico y carbono amorfo. En este capítulo, se demostrará que es posible obtener carbono grafitico a partir directamente de diferentes sacáridos, obviando pasos intermedios. El empleo de sacáridos tales como la glucosa, sacarosa y almidón como precursor de carbono, supone una gran ventaja económica y de disponibilidad frente a otras sustancias como el alcohol furfurílico, diferentes polímeros o resinas, pues se encuentran ampliamente disponible en la naturaleza. Por otra parte, el método de obtención de carbono grafitico a partir de estos precursores es sencillo, pues consiste en

una simple impregnación de los mismos con un catalizador del proceso de la grafitización (vg. Ni o Fe) y su posterior carbonización a una temperatura moderada ($< 1000^{\circ}\text{C}$). Junto con los sacáridos, otro precursor de carbono muy abundante en la naturaleza y más económico aún que los sacáridos es el serrín. Se demostrará que también es posible obtener carbono grafitico a partir de él por el mismo sencillo método.

Finalmente, no hay apenas constancia en la bibliografía de la utilización de precursores de carbono que contengan en su estructura un metal con actividad catalítica en el proceso de la grafitización, de modo que no sea necesario añadir ningún catalizador externo y, por tanto, la síntesis de carbono grafitico a partir de ellos incluirá una única etapa de carbonización. Únicamente, Geng y col. (2004; 2005) mostraron la posibilidad del empleo de sales orgánicas, estearato de níquel (II) y estearato de hierro (II), para la obtención de nanopartículas metálicas encapsuladas en carbono grafitico. No obstante, apenas se obtienen nanoestructuras de carbono grafitico que no estén encerrando partículas metálicas y el proceso de carbonización es complejo, pues es necesario retener los átomos de carbono procedentes de la descomposición térmica del estearato dentro del reactor para poder obtener carbono. Aquí presentamos dos precursores de carbono grafitico que tienen incorporados los catalizadores de la grafitización: gluconato de hierro (II) y gluconato de cobalto (II). Se demostrará que es posible obtener nanoestructuras de carbono grafitico a partir de estos precursores mediante una simple carbonización a $T \leq 1000^{\circ}\text{C}$.

5.1.1. Objetivos

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, el **objetivo fundamental** de este capítulo es investigar una nueva ruta de síntesis de nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs) a partir de las siguientes sustancias: sacáridos (glucosa, sacarosa y almidón), serrín, y gluconatos de hierro (II) y cobalto (II). Esta ruta de síntesis se basa en la técnica de la grafitización catalítica y constará de tres etapas: i) impregnación de las sustancias anteriormente mencionadas con una sal metálica, ii) carbonización a baja temperatura

(900 - 1000°C) y iii) purificación. En el caso de los gluconatos de Fe (II) y Co (II), la ruta de síntesis queda reducida a las dos últimas etapas (carbonización y purificación).

5.2. PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1. Preparación de los materiales de carbono grafitico a partir de sacáridos

Se emplearon tres sacáridos como precursores de carbono: α -D-glucosa (96 %, Aldrich), D(+)-sacarosa (Rectapur, Prolabo) y almidón de patata (Sigma-Aldrich). En primer lugar, se impregnaron los sacáridos con una sal metálica, para lo cual se disolvió la sal en etanol. Se emplearon nitratos de hierro y níquel, impregnando con 0.4 ó 0.8 mmol metal·g⁻¹ sacárido (el contenido en metal es aproximadamente del 10 ó 20 % en peso, respectivamente, en el carbono final). A continuación, se carbonizaron los sacáridos impregnados con la sal metálica en atmósfera de N₂ a 900°C ó 1000°C durante 3 horas, siguiendo una velocidad de calentamiento de 3°C·min⁻¹. El carbono resultante se trató con HCl 10 % a temperatura ambiente durante 15 horas para eliminar el metal y, finalmente, se lavó con agua destilada para eliminar el HCl residual, y se secó en aire a 120°C. Estas muestras se denominaron CX-nM-T, donde X = precursor de carbono (G = glucosa, S = sacarosa y A = almidón), n = cantidad de metal (1 = 10 % peso metal y 2 = 20 % peso metal), M = catalizador (Ni o Fe) y T = temperatura de carbonización en °C.

Las muestras así obtenidas se componen de carbono amorfo y nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs). Con el fin de extraer las NCGs, se sometió los carbonos grafitizados catalíticamente a una oxidación en fase líquida, durante la cual el carbono amorfo fue disuelto. Para ello, se empleó una disolución ácida de permanganato potásico con una relación molar H₂O/H₂SO₄/KMnO₄ = 1:0.02:0.006. Por cada 0.8 g de carbono se emplearon 180 mL de la disolución oxidante. La mezcla se mantuvo a reflujo con agitación magnética durante 2 horas. El producto sólido se separó por centrifugación y se lavó con agua destilada. A continuación, se lavó varias veces con HCl 10 % con el fin de

eliminar el MnO_2 formado. Finalmente, se lavó con abundante agua destilada para eliminar el HCl residual y se secó a 120°C . Las muestras finalmente obtenidas se denominaron añadiendo el sufijo -ox a los códigos anteriormente mencionados.

5.2.2. Preparación de los materiales de carbono grafitico a partir de serrín

Se empleó como precursor de carbono serrín de pino. Como paso previo, se tamizó a $< 0.5\text{ mm}$ y se lavó con HCl 20 % durante 1 día con el fin de eliminar la materia inorgánica presente en el serrín. A continuación, se siguió el mismo procedimiento anteriormente descrito para los azúcares. En este caso, se emplearon 2.5 ó 5 mmol $\text{metal}\cdot\text{g}^{-1}$ serrín (~ 40 ó 60% en peso de metal en el carbono final, respectivamente). Las muestras así obtenidas se denominaron CSER-nM-T, donde n = cantidad de metal (4 = 40% peso metal y 6 = 60% peso metal), M = catalizador (Ni o Fe) y T = temperatura de carbonización en $^\circ\text{C}$.

Al igual que en el caso de los azúcares y con el fin de obtener nanoestructuras grafiticas puras, los carbonos grafitizados catalíticamente fueron sometidos a una oxidación en fase líquida siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Las muestras así obtenidas se denominaron añadiendo el sufijo -ox a los códigos anteriormente mencionados.

5.2.3. Preparación de los materiales de carbono grafitico a partir de gluconatos de hierro (II) y cobalto (II)

En este caso, se emplearon como precursores de carbono gluconato de hierro (II) dihidratado (98 %, Aldrich) (11.6% en peso de hierro) y gluconato de cobalto (II) trihidratado (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (11.7% en peso de cobalto). Su estructura química se indica en la Tabla 5.1. Estos compuestos presentan la ventaja de contener en su estructura un metal con actividad catalítica en el proceso de la

grafitización (vg. Fe y Co), de modo que no es necesaria la etapa de impregnación con una sal metálica. Por tanto, estos materiales fueron carbonizados directamente en atmósfera de N_2 a $900^\circ C$ ó $1000^\circ C$ durante 3 horas, siguiendo una velocidad de calentamiento de $3^\circ C \cdot min^{-1}$. El carbono resultante se sumergió en HCl 10 % a temperatura ambiente durante 15 horas para eliminar el metal y, finalmente, se lavó con agua destilada y se secó en aire a $120^\circ C$. Las muestras así obtenidas se denominaron GFe-T en el caso del gluconato de hierro y GCo-T para el gluconato de cobalto, siendo T la temperatura de carbonización en $^\circ C$.

Con el fin de extraer las nanoestructuras gráficas, los carbonos grafitizados catalíticamente fueron sometidos a una oxidación en fase líquida siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Estas muestras se denominaron GFe-T-ox y GCo-T-ox.

Tabla 5.1. Estructura química del gluconato de hierro (II) y del gluconato de cobalto (II).

Compuesto	Estructura química
Gluconato de hierro (II)	
Gluconato de cobalto (II)	

5.2.4. Caracterización de los materiales

5.2.4.1. Adsorción física de gases

Las características texturales de los materiales se analizaron mediante adsorción física de N_2 a $-196^\circ C$ según la metodología descrita en el Capítulo 1 de esta memoria.

5.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

Las imágenes de SEM, TEM, HRTEM y SAED se obtuvieron con los microscopios descritos en el Capítulo 4.

5.2.4.3. Difracción de rayos X

La naturaleza gráfica de los carbonos sintetizados se analizó a partir de los espectros de difracción de rayos X en el rango de $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$. Dichos espectros se obtuvieron con el difractómetro descrito en el Capítulo 1 de esta memoria.

El cálculo de la distancia entre dos planos cristalográficos de la familia de planos (002), d_{002} , así como del tamaño de los cristales de grafito en la dirección del eje c , L_c , y del eje a , L_a , se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en los Capítulos 3 y 4 de la presente memoria.

5.2.4.4. Espectroscopía Raman

El grado de orientación cristalina de los materiales sintetizados se evaluó mediante espectroscopía Raman, siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 4. Los espectros Raman se obtuvieron con el equipo descrito en el Capítulo 3.

5.2.4.5. Espectroscopía fotoeléctronica de rayos X (XPS)

Esta técnica permite obtener la composición superficial de una muestra (hasta 1 - 2 nm de profundidad) y su estado de oxidación, así como identificar los elementos que contiene y el estado de oxidación de los mismos. Va a permitir, por tanto, identificar el tipo de grupos oxigenados presentes en la superficie de los materiales de carbono como

consecuencia de la oxidación de los mismos. Las bandas del espectro XPS de los niveles C 1s y O 1s fueron ajustadas a funciones mixtas Gaussiana-Lorentziana (90:10).

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo Specs, equipado con un analizador de electrones hemisférico con 9 channeltrons (con energía de paso de 10 - 50 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. Se empleó radiación Mg- K α (1253.6 eV) a 50 W.

5.2.4.6. Análisis elemental

El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno de los diferentes materiales de carbono se determinó con el dispositivo experimental descrito en el Capítulo 2.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La metodología de síntesis de las nanoestructuras de carbono grafitico a partir de sacáridos, serrín y gluconatos de Fe (II) y Co (II) se ilustra en la Figura 5.1. Dicho procedimiento se basa en la grafitización catalítica directa de las sustancias anteriormente mencionadas. Como se mencionó en la introducción, se trata de un método sencillo y económico, cuyas etapas fundamentales son la impregnación del precursor de carbono con una sal metálica (excepto en el caso de los gluconatos), carbonización del material impregnado y extracción de las nanoestructuras de carbono grafitico. En el caso de los gluconatos de Co (II) y Fe (II), puesto que en su estructura poseen un metal con actividad catalítica en el proceso de la grafitización, no es necesaria la etapa de impregnación con la sal metálica. De este modo, se evitan posibles problemas relacionadas con dicha etapa, tales como la selección del precursor metálico o lograr una impregnación homogénea del precursor de carbono con el catalizador. Las NCGs así obtenidas pueden presentar varias morfologías: nanocápsulas, nanocintas, nanoespirales y nanoestructuras tipo bambú. Los tres primeros tipos de estructuras fueron descritos en el Capítulo 4. Por su parte, las

nanoestructuras tipo bambú consisten en estructuras tubulares que recuerdan a una caña de bambú.

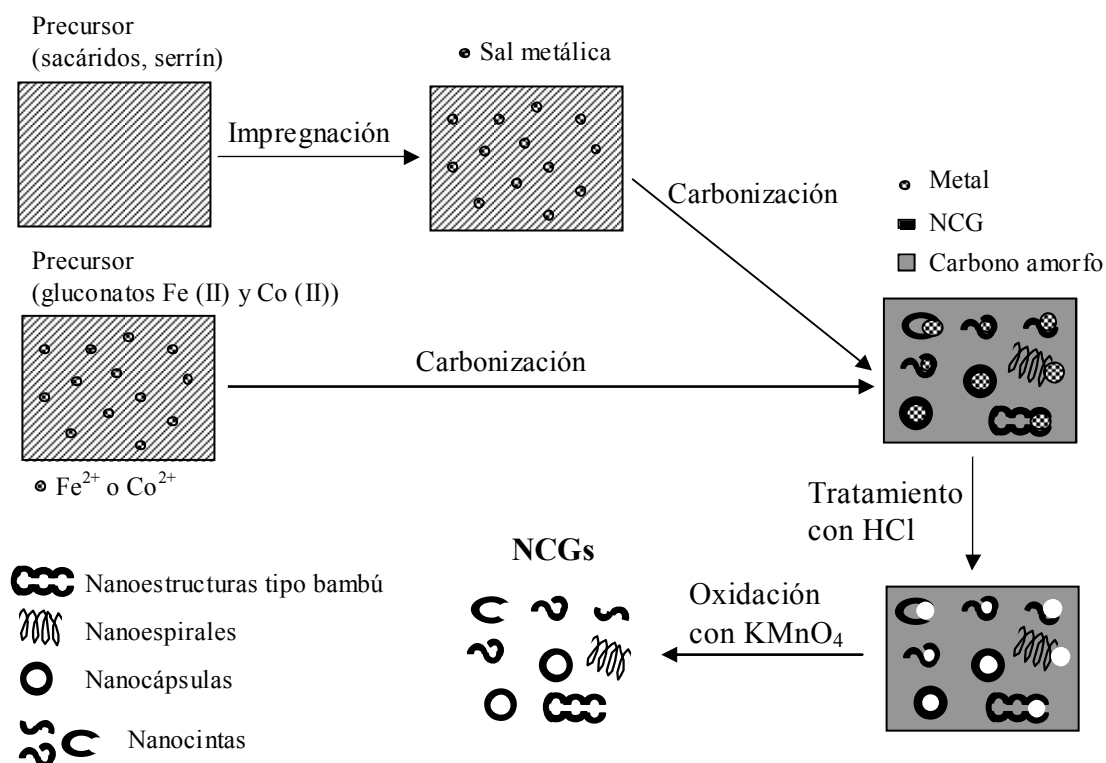


Figura 5.1. Procedimiento general de síntesis de las NCGs.

5.3.1. Propiedades estructurales de los materiales de carbono grafitizados catalíticamente

Cómo se comentó en los dos capítulos anteriores, al tratar térmicamente en atmósfera inerte materiales carbonosos impregnados con sales metálicas, primero tiene lugar la descomposición de la sal, originándose el correspondiente óxido metálico ($T \sim 300^\circ\text{C}$). En el caso de los gluconatos de Fe (II) y Co (II), los óxidos (Fe_2O_3 y CoO , respectivamente) se encuentran muy dispersos a lo largo de la matriz de carbono amorfo,

de modo que apenas se detectan por difracción de rayos X (Figura 5.2). Esto se debe a que, en el compuesto de partida, los iones Fe^{2+} y Co^{2+} se encuentran dispersos a nivel molecular. Posteriormente, al incrementar la temperatura por encima de 600°C , el carbono reduce el óxido a metal (v.g. Fe o Co) (Figura 5.2), obteniéndose tamaños de cristal, estimados por difracción de rayos X, en torno a 3 nm, tanto para el gluconato de Co (II) como para el gluconato de Fe (II).

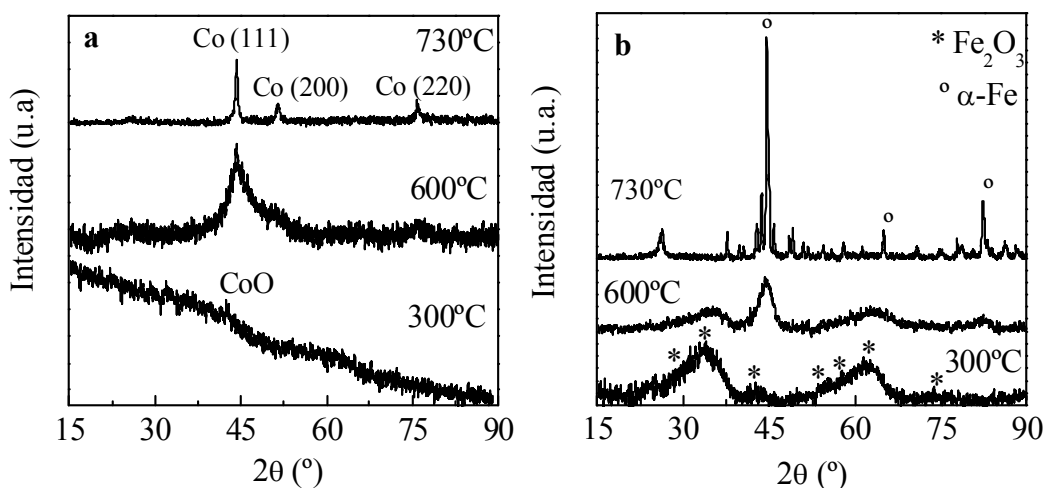


Figura 5.2. Espectros de difracción de rayos X de gluconato de Co (II) (a) y gluconato de Fe (II) (b) carbonizados a 300°C y 600°C .

Las nanopartículas metálicas originadas a 600°C van creciendo al aumentar la temperatura, de modo que para $T = 730^\circ\text{C}$ presentan un tamaño de ~ 20 y 23 nm (estimado por difracción de rayos X) para el Co y el Fe, respectivamente. Dichas nanopartículas metálicas son las que actúan como catalizadores del proceso de la grafitización, de modo que en torno a ellas se formarán nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs) para temperaturas $\geq 730^\circ\text{C}$ a través del mecanismo de disolución-precipitación. Esto queda patente en la imagen de TEM de una muestra de gluconato de Co (II) carbonizada a 730°C (Figura 5.3), donde se pueden apreciar una nanopartícula de Co de ~ 80 nm completamente rodeada por una capa de material grafitico de ~ 35 nm de espesor. No obstante, la proporción de material grafitico generada a dicha temperatura es

baja. Al seguir incrementando la temperatura de carbonización hasta 900 - 1000°C, va aumentando la proporción de carbono grafitico generada, si bien el grado de ordenamiento estructural permanece constante (\sim misma d_{002} y L_c). Este mismo comportamiento se observó en los dos capítulos anteriores. En la Figura 5.4 se muestran imágenes de TEM de muestras carbonizadas a 900 ó 1000°C. En ellas se diferencian diversas nanopartículas metálicas de tamaño en torno a 30 - 100 nm, rodeadas de una capa de material grafitico de espesor entre 5 y 17 nm. Como se mencionó en los dos capítulos anteriores, el mecanismo de disolución-precipitación implica un desplazamiento relativo entre las nanopartículas metálicas y las nanoestructuras grafiticas formadas, lo que se muestra mediante una flecha en la Figura 5.4. Una vez eliminado el metal de las muestras, éstas se componen de nanoestructuras de carbono grafitico embebidas en una matriz de carbono amorfo (Figura 5.5).

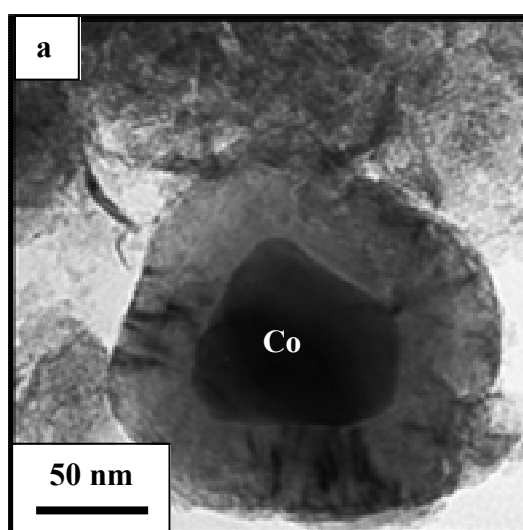


Figura 5.3. Imagen de TEM de gluconato de Co (II) carbonizado a 730°C.

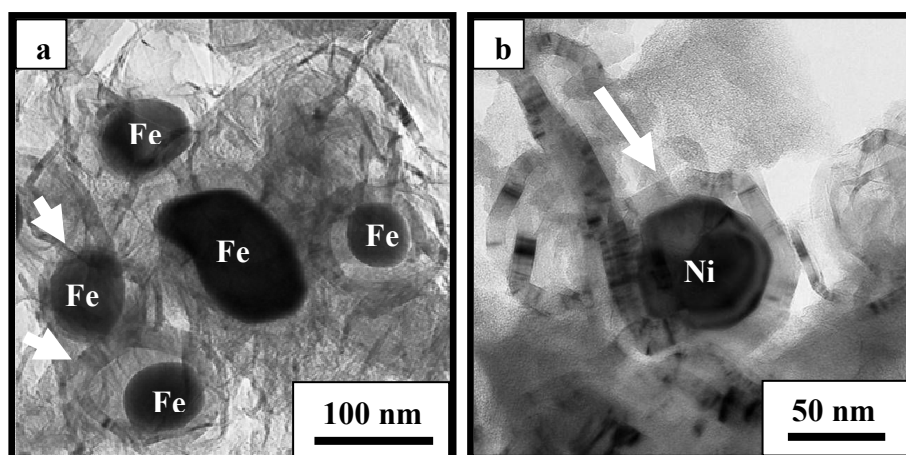


Figura 5.4. Imágenes de TEM de muestras de carbono grafitico antes de eliminar el metal. a) CSER-6Fe-1000 y b) CS-1Ni-900. Las flechas muestran la trayectoria seguida por las partículas metálicas.

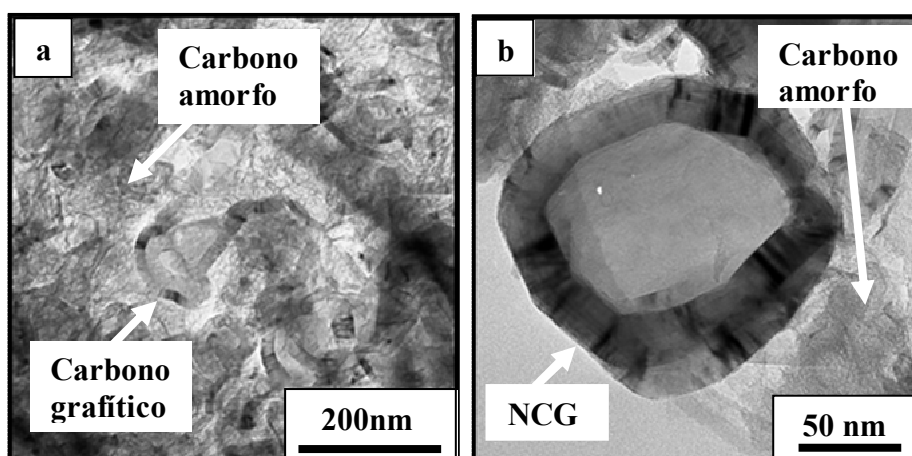


Figura 5.5. Imágenes de TEM de muestras de carbono grafitico después de eliminar el metal. a) CSER-4Ni-900 y b) CS-1Ni-900.

En la Figura 5.6 se muestran los espectros de difracción de rayos X de muestras carbonizadas a 900 ó 1000°C antes de eliminar el catalizador. Se puede observar que el catalizador está presente en forma metálica en todos los casos: Ni, Co, γ -Fe y α -Fe. En el

caso del gluconato de hierro y del resto de muestras en las que se ha usado hierro como catalizador, hay también presente un carburo de hierro: cementita, Fe_3C . A partir de los picos característicos de los metales, se determinó el tamaño de los cristales aplicando la ecuación de Scherrer, obteniéndose en todos los casos tamaños de cristal entre 20 y 30 nm. Estos valores son menores que los calculados por TEM (30 - 100 nm) (Figura 5.4), debido probablemente a que las partículas observadas por TEM se componen de varios cristales.

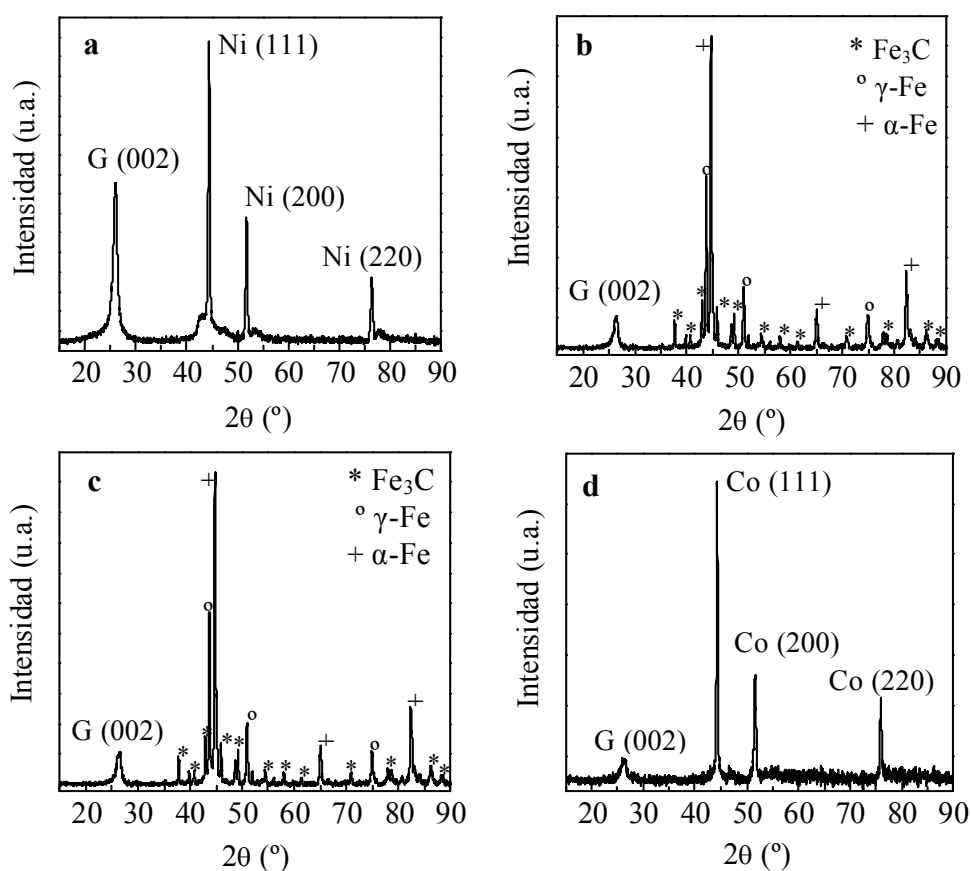


Figura 5.6. Espectros de difracción de rayos X de muestras de carbono grafitizadas catalíticamente antes de eliminar el metal. a) CA-1Ni-900, b) CSER-4Fe-900, c) GFe-1000 y d) GCo-1000.

5.3.2. Caracterización estructural de las nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs)

Como se mencionó en el apartado anterior, las muestras grafitizadas catalíticamente contienen NCGs embebidas en una matriz de carbono amorfo. Con el fin de extraer esas NCGs, los materiales carbonizados fueron sometidos a una oxidación en fase líquida con una disolución ácida de permanganato potásico. Este tratamiento oxidativo, explicado con detalle en el Capítulo 4, permite la eliminación selectiva del carbono amorfo mediante su disolución u oxidación a CO_2 . El residuo sólido está compuesto únicamente por NCGs. Estas NCGs son hidrófilas como consecuencia de los grupos funcionales oxigenados generados en su superficie por el tratamiento oxidativo. El aumento del contenido en oxígeno de las muestras queda patente en la Tabla 5.2, donde se registra la composición elemental de GFe-900 antes y después del tratamiento oxidativo. Así, la relación atómica O/C de GFe-900-ox es aproximadamente 8 veces superior a la de GFe-900. Si bien se registra un aumento del contenido en oxígeno en las muestras oxidadas, éste no es muy elevado. En este sentido, ha de señalarse que no ha sido posible detectar los grupos oxigenados presentes en las muestras mediante espectroscopía IR. Por el contrario, el análisis mediante XPS de las NCGs ha permitido identificar el tipo de grupos oxigenados presentes en las mismas. Así, en el espectro XPS del nivel C 1s se distinguen 4 picos (Figura 5.7a). Los picos a 284.4 y 284.9 eV corresponden a carbono grafitico ($\text{C}=\text{C}$) y carbono alifático ($\text{C}-\text{C}$) respectivamente. Por su parte, los picos a 287.3 y 290.1 eV corresponden a $\text{C}=\text{O}$ y $-\text{COO}$, respectivamente (Papirer y col., 1994; Hiura y col., 1995; Zhou y col., 2007). La presencia de estos dos tipos de grupos oxigenados queda también de relieve en el espectro XPS del nivel O 1s, representado en la Figura 5.7b. El pico a 531.4 eV pertenece a $\text{C}=\text{O}$ ($\text{C}=\text{O}$, COOR) y el pico a 533.2 eV a $\text{C}-\text{O}$ (COOR) (Papirer y col., 1994).

Se comprobó que el tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a 900°C durante 3 h de las NCGs conduce a la práctica eliminación de los grupos superficiales oxigenados generados como consecuencia del tratamiento oxidativo, sin afectar de una manera significativa a las propiedades texturales de la muestra. Así, el análisis mediante XPS de

GCo-1000-ox antes y después de dicho tratamiento térmico, revela que el contenido en O disminuye del 5.9 al 1.9 % con la realización del tratamiento térmico (Figura 5.8). Por otra parte, las isothermas de adsorción física de N₂ de GCo-1000-ox antes y después del tratamiento térmico a 900°C (Figura 5.9a), ponen de manifiesto que sus características texturales no se ven afectadas de una manera apreciable por el tratamiento térmico, conservándose la superficie específica BET y produciéndose tan sólo una ligera reducción del volumen de poros de la muestra (13 %). Así mismo, las características estructurales de la muestra (d_{002} , L_c y L_a) permanecen inalteradas tras el tratamiento térmico, como se deduce de los análisis por difracción de rayos X (Figura 5.9b). Se ha hecho especial hincapié en este tratamiento térmico porque, como se verá en el Capítulo 6, este tratamiento es importante para lograr una buena dispersión del catalizador (Pt) sobre el soporte.

Tabla 5.2. Composición elemental (% en peso) de los materiales de carbono gráfico obtenidos a partir de gluconato de Fe (II).

Carbono	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
GFe-900	94.74	0.14	0.21	0.03	0.31
GFe-900-ox	96.19	0.23	0.14	0.03	2.44

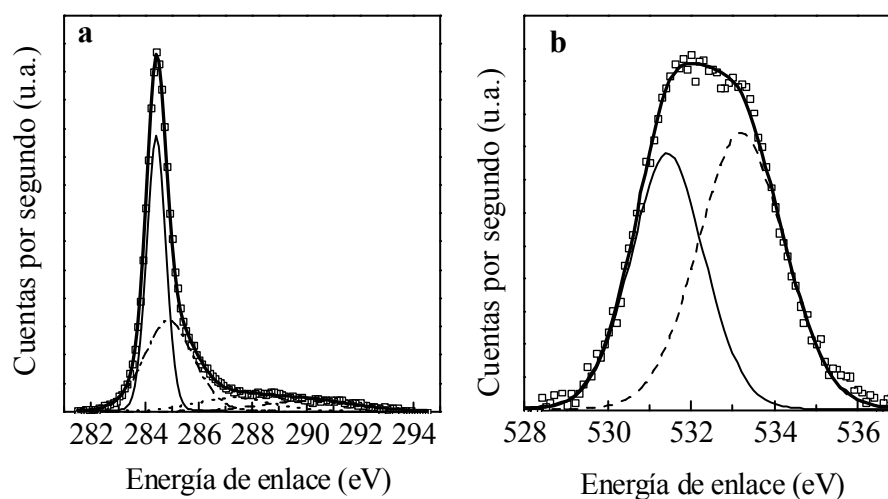


Figura 5.7. Espectros XPS de los niveles C 1s (a) y O 1s (b) de GCo-1000-ox.

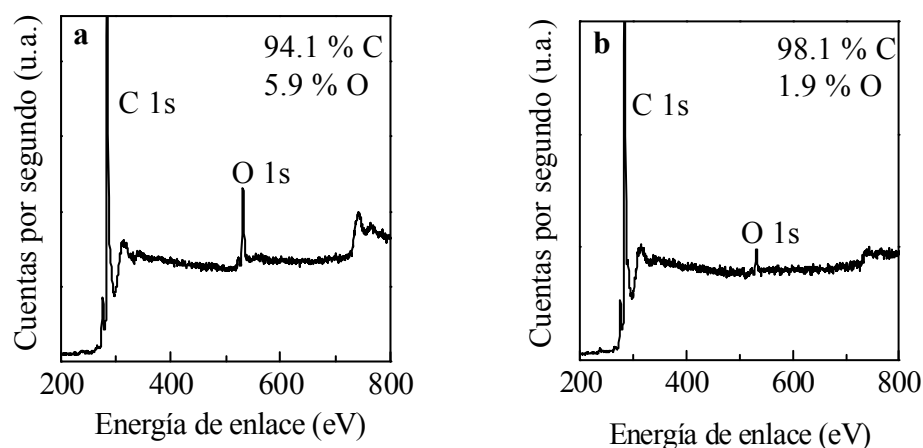


Figura 5.8. Espectros XPS generales de GCo-1000-ox antes (a) y después (b) de un tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a $900^\circ C$ durante 3 h.

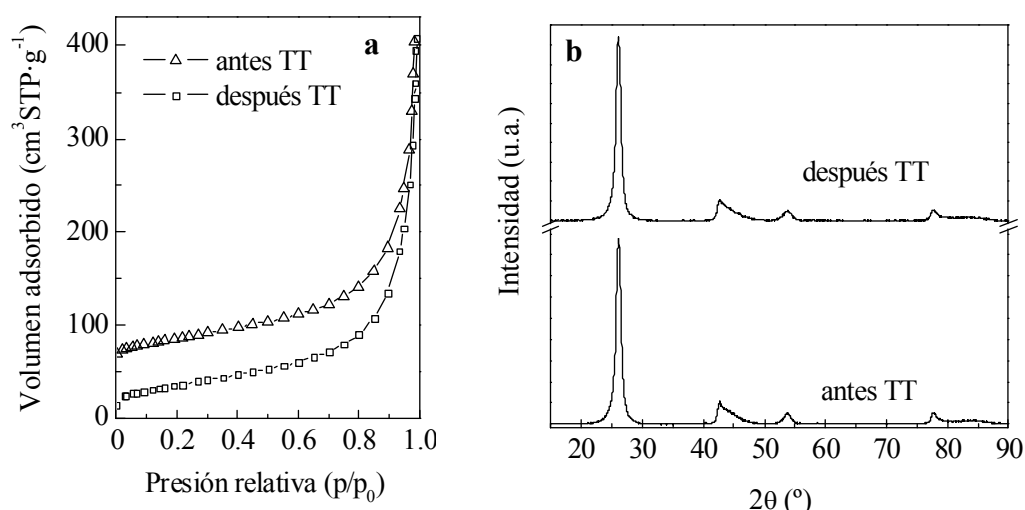


Figura 5.9. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (a) y espectros de difracción de rayos X (b) de GCo-1000-ox antes y después de un tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a $900^\circ C$ durante 3 h. En la Figura (a) la isoterma de la muestra antes TT ha sido desplazada verticalmente $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Es importante mencionar que GFe-900 posee $\sim 5 \%$ de cenizas (Tabla 5.2), correspondientes a hierro que no ha podido ser eliminado mediante el tratamiento con HCl. Esto se debe a que las nanopartículas metálicas se encuentran protegidas por una

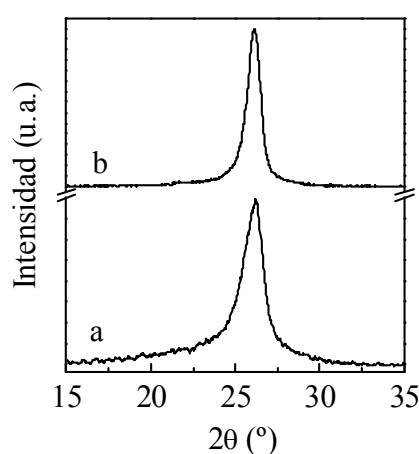
capa de carbono grafitico, como ponen de relieve las imágenes de TEM mostradas en las Figuras 5.3 y 5.4, donde se observan partículas metálicas (Fe, Co y Ni) que se encuentran encerradas en una cápsula de carbono grafitico. La presencia de hierro residual queda patente, así mismo, en el espectro de difracción de rayos X de CA-2Fe-1000 (Figura 5.17b). Sin embargo, el análisis termogravimétrico de las muestras oxidadas pone de relieve que la cantidad de catalizador residual es < 0.5 %. Por tanto, durante el tratamiento oxidativo tiene lugar la completa disolución del metal residual presente en los carbonos grafitizados catalíticamente. Esto demuestra que, mediante la etapa de tratamiento oxidativo, es posible eliminar simultáneamente el metal y el carbono amorfo. Este resultado es interesante puesto que indica que ambos procesos se pueden realizar en una única etapa.

El rendimiento global del proceso de carbonización + oxidación oscila entre el 7 y el 14 % (g NCGs/100g precursor), siendo el rendimiento del proceso de oxidación de ~ 50 % (Tabla 5.3). Los mayores rendimientos en NCGs están asociados con la presencia de una mayor proporción de carbono grafitico en los materiales y/o un mayor grado de grafitización de los mismos. Así, por ejemplo, en el caso de la glucosa y el almidón, el rendimiento es mayor cuando se emplea Ni como catalizador. Como se verá más adelante (apartado 5.3.2.2), en el caso de estos precursores, el Ni conduce a materiales con mayor grado de ordenamiento estructural que el Fe. Así mismo, en los espectros de difracción de rayos X de dichas muestras (Figura 5.10), se observa que la base del pico correspondiente a la reflexión (002) del grafito es más ancha en el caso del empleo de Fe como catalizador que en el caso del Ni, lo que indica que en el primer caso existe una mayor proporción de carbono amorfo. En este sentido, ha de señalarse que el rendimiento del proceso de oxidación registrado en estos materiales es mayor que en los sintetizados en el Capítulo 4 ($\sim 40\%$). Esto sugiere una mayor homogeneidad en la impregnación de las muestras con el catalizador. Esto indica, a su vez, que la presencia de grupos funcionales en las muestras favorece la impregnación de las mismas, lo que ya se comentó en el Capítulo 4.

Tabla 5.3. Rendimiento de los procesos de carbonización y oxidación de los diferentes precursores de carbono.

Precursor de carbono	Rendimiento carbonización (g C/100 g precursor)	Rendimiento NCGs (g NCGs/100g C)*
Glucosa	18.7 ± 2.5	54 (Ni) / 49 (Fe)
Sacarosa	19.4 ± 0.8	51
Almidón	22.8 ± 1.3	48 (Ni) / 33 (Fe)
Serrín	22.4 ± 3.1	42 (Ni) / 45 (Fe)
Gluconato Fe (II)	15.2 ± 0.1	50
Gluconato Co (II)	16.9 ± 0.1	51

* Muestra obtenida tras el proceso de oxidación

**Figura 5.10.** Reflexión (002) del espectro de difracción de rayos X de CA-2Fe-1000 (a) y CA-2Ni-1000 (b).

5.3.2.1. Microscopía electrónica de las NCGs

Las imágenes de SEM obtenidas para los productos sólidos que resultan del tratamiento oxidativo y que se muestran en las Figuras 5.11a, 5.12a, 5.12b, 5.13a, 5.14a, 5.15a, 5.15b y 5.16a, ponen de relieve que el sólido obtenido se compone exclusivamente de nanoestructuras de tamaño submicrométrico (70 – 720 nm). Se pueden distinguir dos tipos de nanoestructuras: nanoestructuras globulares (Figuras 5.11a, 5.12a, 5.14a y 5.16a) y nanoestructuras filamentosas (Figuras 5.12b, 5.13a, 5.15a y 5.15b). Un análisis más

detallado mediante TEM de las nanoestructuras filamentosas permite observar que, en realidad, se trata de nanoestructuras tubulares tipo bambú (Figuras 5.12d, 5.13b y 5.15c). Este tipo de nanoestructuras son el resultado del desplazamiento de las nanopartículas metálicas del catalizador a lo largo de la matriz de carbono amorfo, dejando a su paso carbono grafitico. Recientemente, ha sido publicado un estudio sobre el crecimiento de nanotubos de carbono de tipo bambú, realizado mediante microscopía electrónica de transmisión in situ (Lin y col., 2007). Dicho trabajo evidencia claramente que el modelo de crecimiento de este tipo de estructuras es el de *crecimiento desde la punta*. Por otra parte, pone de manifiesto que, a lo largo del proceso, las partículas de catalizador van cambiando de forma continuamente. No obstante, éstas permanecen en estado metálico y mantienen la estructura cristalina. Por su parte, el análisis mediante TEM de las nanoestructuras globulares muestra la presencia de tres tipos diferentes de estructuras: nanocápsulas, nanoespirales y nanocintas (Figuras 5.11b, 5.12c, 5.13c, 5.14b y 5.16b). Es importante mencionar que, cuando se emplea Fe como catalizador, predominan las nanoestructuras tipo bambú, mientras que el empleo de Co conduce a la obtención fundamentalmente de nanocápsulas. Por su parte, el Ni origina básicamente nanoespirales, lo que ya se constató en el Capítulo 4.

Las nanoestructuras observadas por SEM y TEM presentan un elevado grado de cristalinidad, como queda reflejado en las imágenes de SAED y de HRTEM. Así, los espectros SAED (Figuras 5.11d, 5.12f, 5.13f, 5.14e, 5.14f, 5.15e, 5.15f y 5.16d) muestran claramente, además de la reflexión (002), reflexiones (110), (100)/(101) y (004), características de materiales policristalinos con una elevada organización estructural, y reflexiones (112), que prueban la existencia de un empaquetamiento de láminas tipo A-B triperiódico, similar al observado en la estructura tridimensional de grafitos naturales (Salver-Disma y col., 1999). La presencia de anillos completos y más difusos, así como la presencia de modulaciones de la banda (10) en lugar de reflexiones (100) y (101) en las Figuras 5.11d, 5.12f, 5.13f, 5.14e, 5.15e, 5.15f y 5.16d es indicativo de un menor grado de ordenamiento cristalino. Por su parte, las imágenes de HRTEM en el modo “002 lattice fringes”, permiten observar el perfil de las capas grafiticas. Así, en las Figuras 5.11c, 5.12e, 5.13d, 5.13e, 5.14c, 5.14d, 5.15d y 5.16c se pueden apreciar láminas

planas, de considerable longitud en la dirección del plano basal (eje a) y bien apiladas en la dirección del eje c , de modo que mantienen una distancia constante entre ellas, correspondiente a la distancia entre planos (002). En las Figuras 5.13e, 5.14d y 5.15c aparece reflejada la disposición de las capas gráficas en las NCGs. Como se comentó en el Capítulo 4, en ellas se observa una cierta distorsión de las capas gráficas debido a que se disponen paralelas a la superficie de la partícula metálica que produjo la grafitización. Estos resultados demuestran que el material obtenido tras el proceso oxidativo se compone exclusivamente de nanoestructuras gráficas.

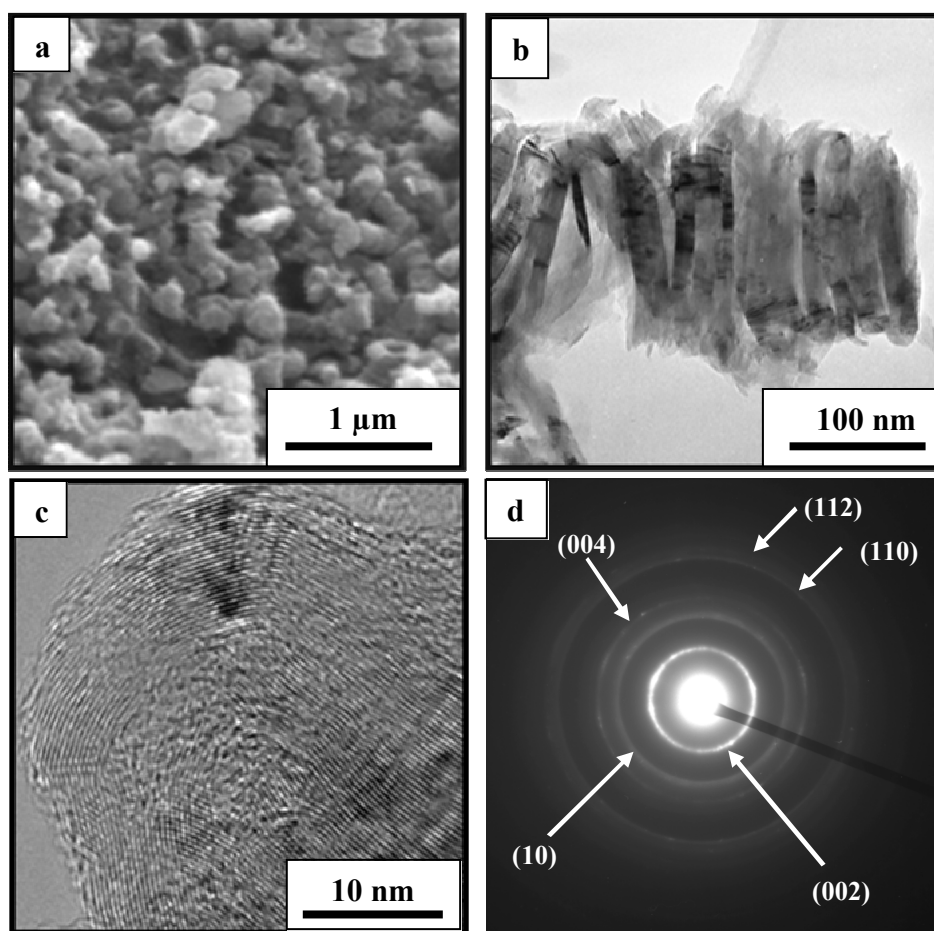


Figura 5.11. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir de sacarosa. a) SEM de CS-1Ni-900-ox, b) TEM de CS-1Ni-900-ox, c) HRTEM de CS-1Ni-900-ox y d) SAED de CS-1Ni-900-ox.

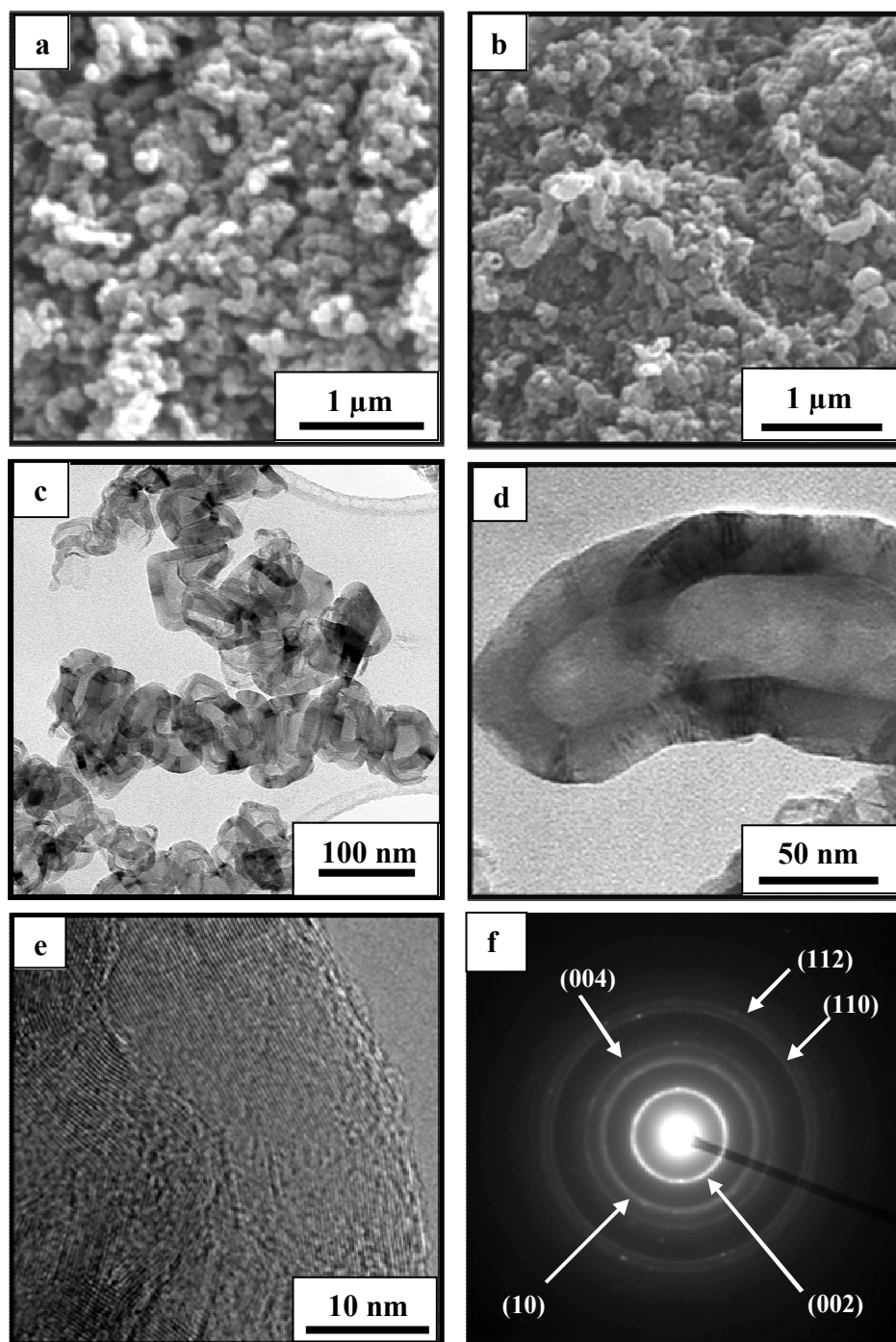


Figura 5.12. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir de almidón. a) SEM de CA-1Ni-900-ox, b) SEM de CA-2Fe-1000-ox, c) TEM de CA-1Ni-900-ox, d) TEM de CA-2Fe-1000-ox, e) HRTEM de CA-1Ni-900-ox y f) SAED de CA-2Fe-1000-ox.

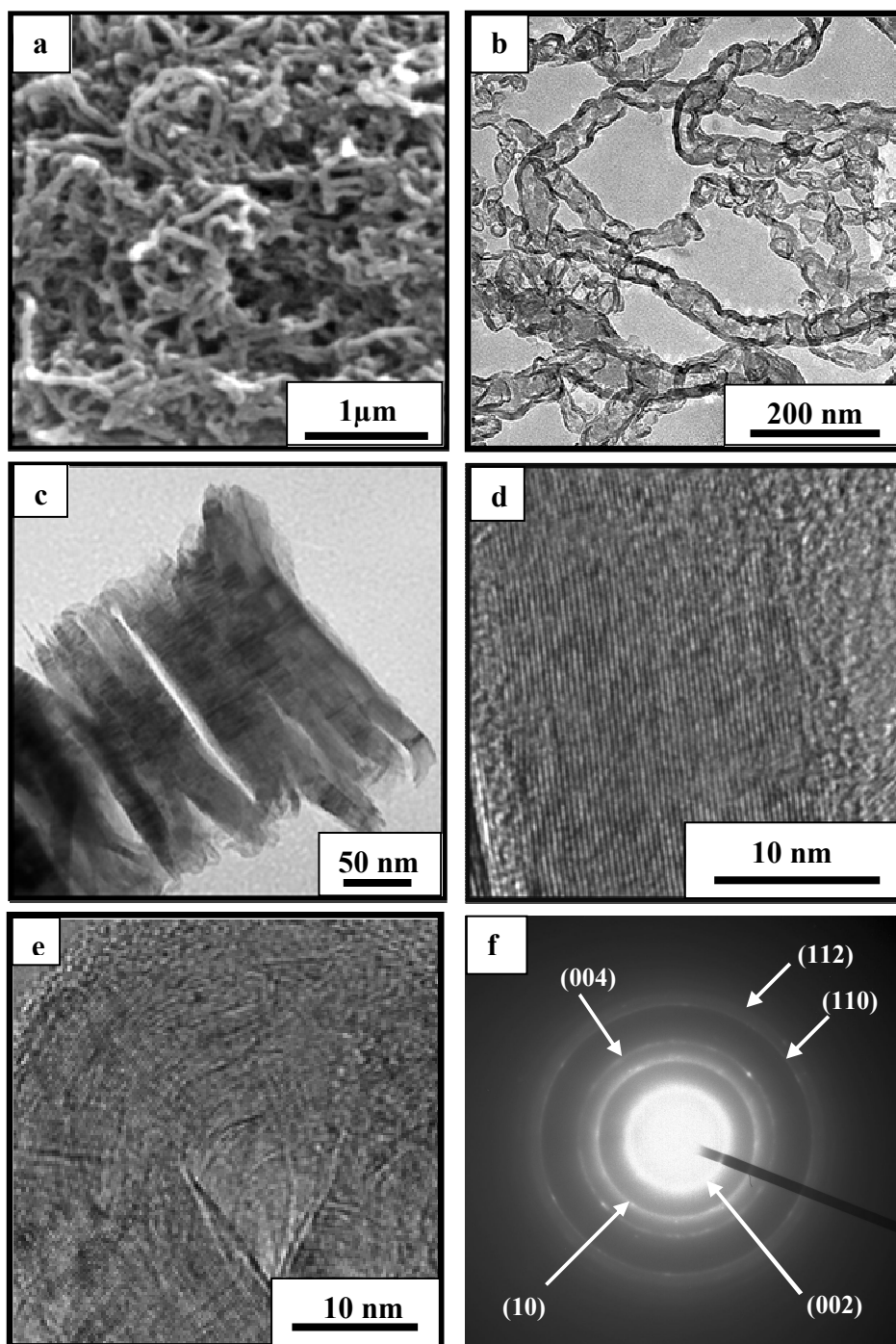


Figura 5.13. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir de glucosa. a) SEM de CG-1Fe-900-ox y b) TEM de CG-1Fe-900-ox, c) TEM de CG-1Ni-900-ox, d) HRTEM de CG-1Ni-900-ox, e) HRTEM de CG-1Fe-900-ox y f) SAED de CG-1Ni-900-ox.

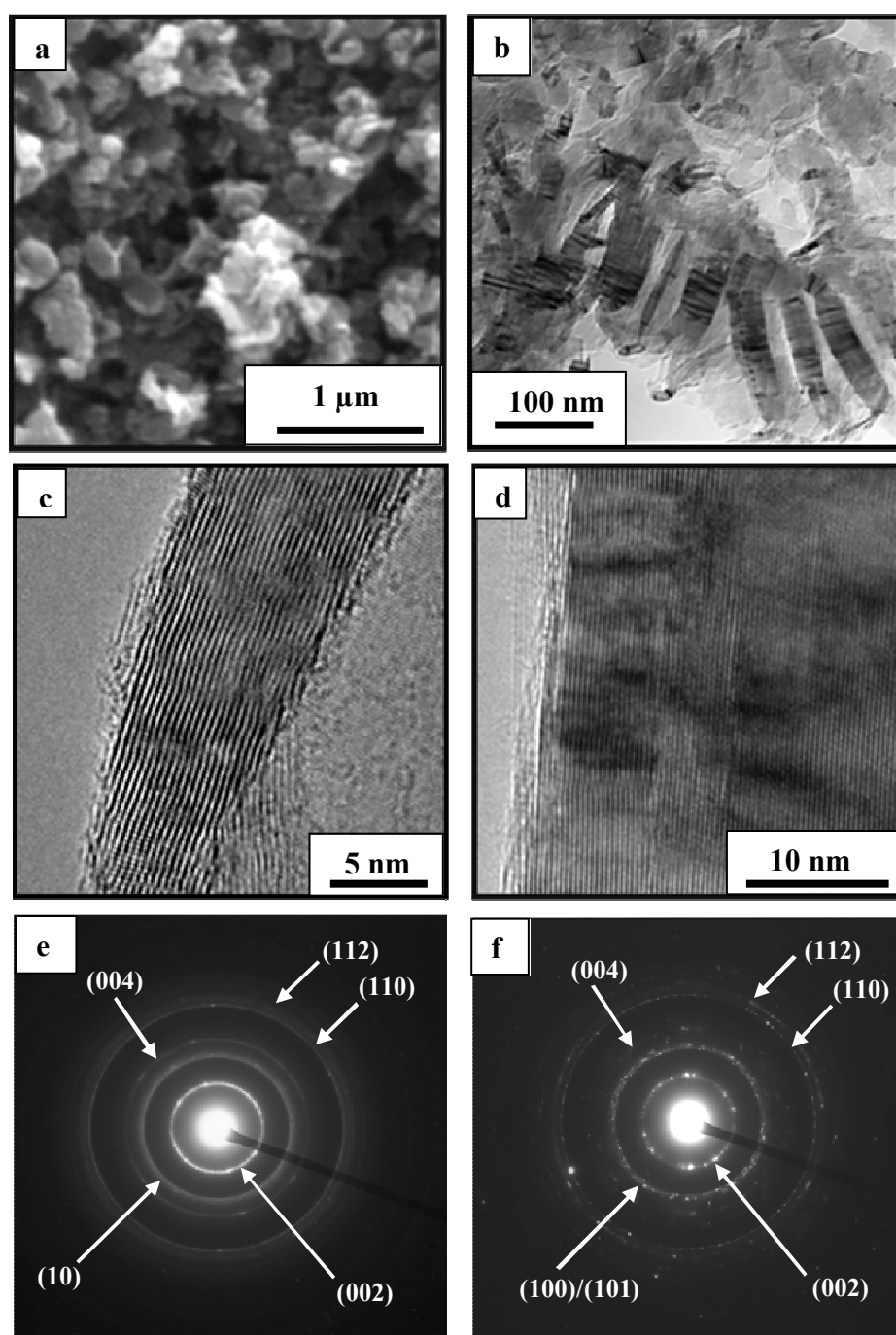


Figura 5.14. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir de serrín. a) SEM de CSER-6Ni-1000-ox, b) TEM de CSER-6Ni-1000-ox, c) HRTEM de CSER-4Ni-900-ox, d) HRTEM de CSER-6Fe-1000-ox, e) SAED de CSER-4Ni-900-ox y f) SAED de CSER-6Fe-1000-ox.

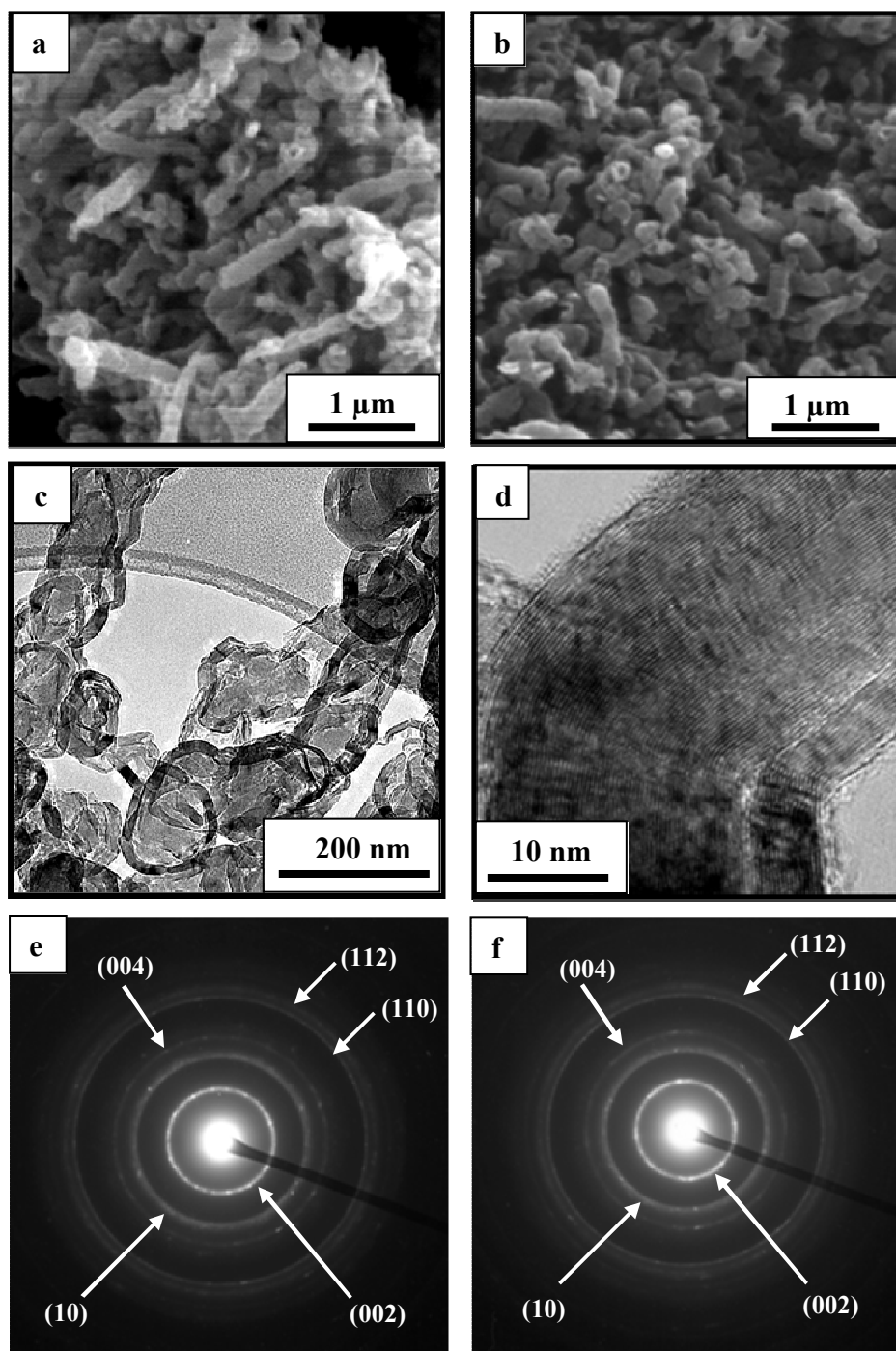


Figura 5.15. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir gluconato de Fe (II). a) SEM de GFe-900-ox, b) TEM de GFe-900-ox, c) SEM de GFe-1000-ox, d) HRTEM de GFe-1000-ox, e) SAED de GFe-900-ox y f) SAED de GFe-1000-ox.

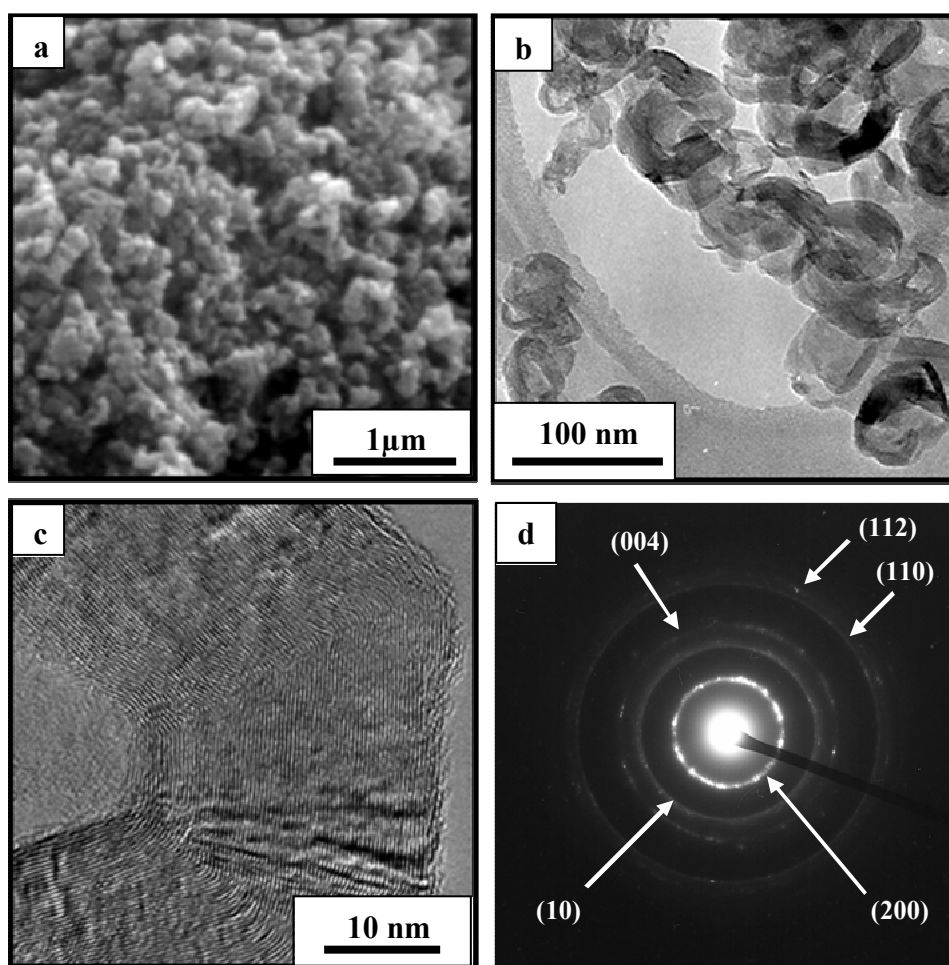


Figura 5.16. Imágenes de microscopía electrónica de NCGs obtenidas a partir gluconato de Co (II). a) SEM, b) TEM, c) HRTEM y d) SAED de GCo-1000-ox.

5.3.2.2. Difracción de rayos X de las NCGs

En la Figura 5.17 se muestran los espectros de difracción de rayos X de carbonos grafitizados catalíticamente antes y después del tratamiento oxidativo. Se puede observar claramente que el tratamiento oxidativo ocasiona un aumento en la intensidad de los picos del espectro de difracción de rayos X, especialmente el pico (002), en el que se aprecia también un estrechamiento de la base como consecuencia de la eliminación del carbono

amorfo. El cálculo de los parámetros estructurales antes y después del tratamiento oxidativo pone de relieve que las muestras conservan su estructura cristalina intacta, lo que evidencia que este proceso no afecta a las características estructurales del material.

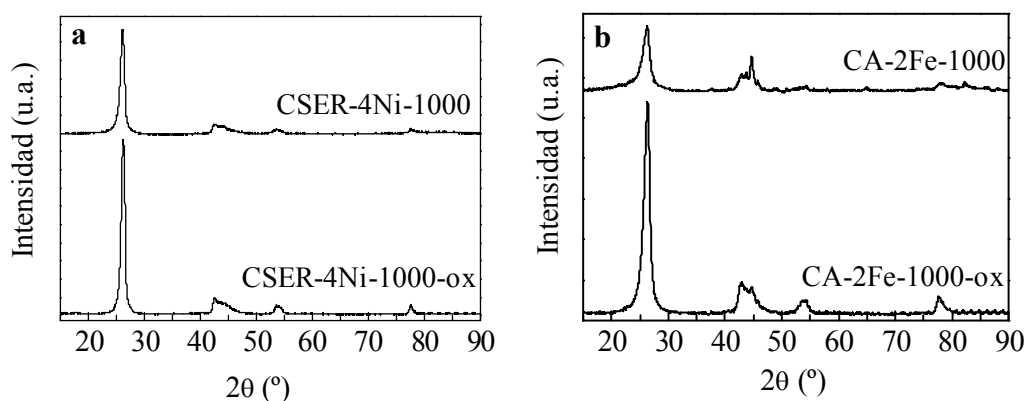


Figura 5.17. Espectros de difracción de rayos X de carbonos grafitizados catalíticamente antes y después del tratamiento oxidativo. a) CSER-4Ni-1000 y CSER-4Ni-1000-ox, y b) CA-2Fe-1000 y CA-2Fe-1000-ox.

La proporción de carbono grafitico presente en el material carbonizado es superior a la de los carbonos grafiticos nanomoldeados sintetizados en el Capítulo 3 y a las NCGs preparadas en el Capítulo 4. Esto queda patente en los espectros de difracción de rayos X. A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 5.18 el pico correspondiente a la reflexión (002) de las muestras CS-1Ni-900 y CGSH-0.5-190/4.5 (ver Capítulo 4). Se observa que la base de dicho pico es más estrecha en el caso de CS-1Ni-900. Así mismo, la intensidad de dicho pico es superior en CS-1Ni-900. Como se mencionó en los dos capítulos anteriores, la presencia de grupos funcionales en los precursores favorecerá la impregnación de la muestra. Este hecho es particularmente importante en el caso de los precursores empleados en el presente capítulo, los cuales presentan una notable abundancia de grupos funcionales, tal y como se demuestra mediante análisis por espectroscopía de IR (ver Figuras 4.2, 4.10 y 4.12 en el Capítulo 4).

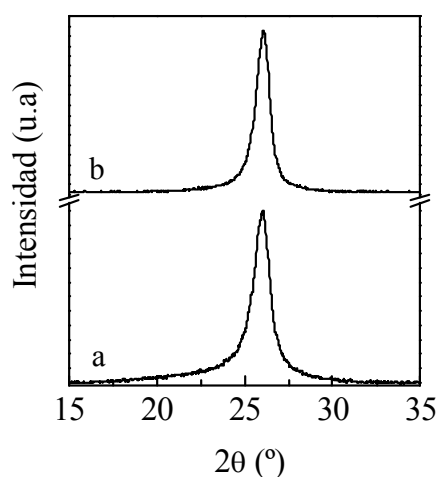


Figura 5.18. Reflexión (002) del espectro de difracción de rayos X de CGSH-0.5-190/4.5 (a) y CS-1Ni-900 (b).

En la Figura 5.19 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las NCGs. En todos los espectros se observa un intenso pico a $2\theta \sim 26^\circ$, correspondiente a la reflexión (002), la banda a $\sim 43^\circ$ es la reflexión (10) (que incluye la reflexión (100) y la (101)), el pico a $\sim 54^\circ$ corresponde a la reflexión (004) y el pico a $\sim 78^\circ$ es la reflexión (110). En los materiales con mayor grado de ordenamiento (vg. CSER-6Fe-1000-ox) aparece un pico adicional a $\sim 84^\circ$, que corresponde a la reflexión (112), y la banda (10) se desdobla en los picos (100) y (101) (Figura 5.19a). Los picos observados en los espectros de difracción de rayos X concuerdan con los anillos de las imágenes de SAED (Figuras 5.11d, 5.12f, 5.13f, 5.14f, 5.15f y 5.16d).

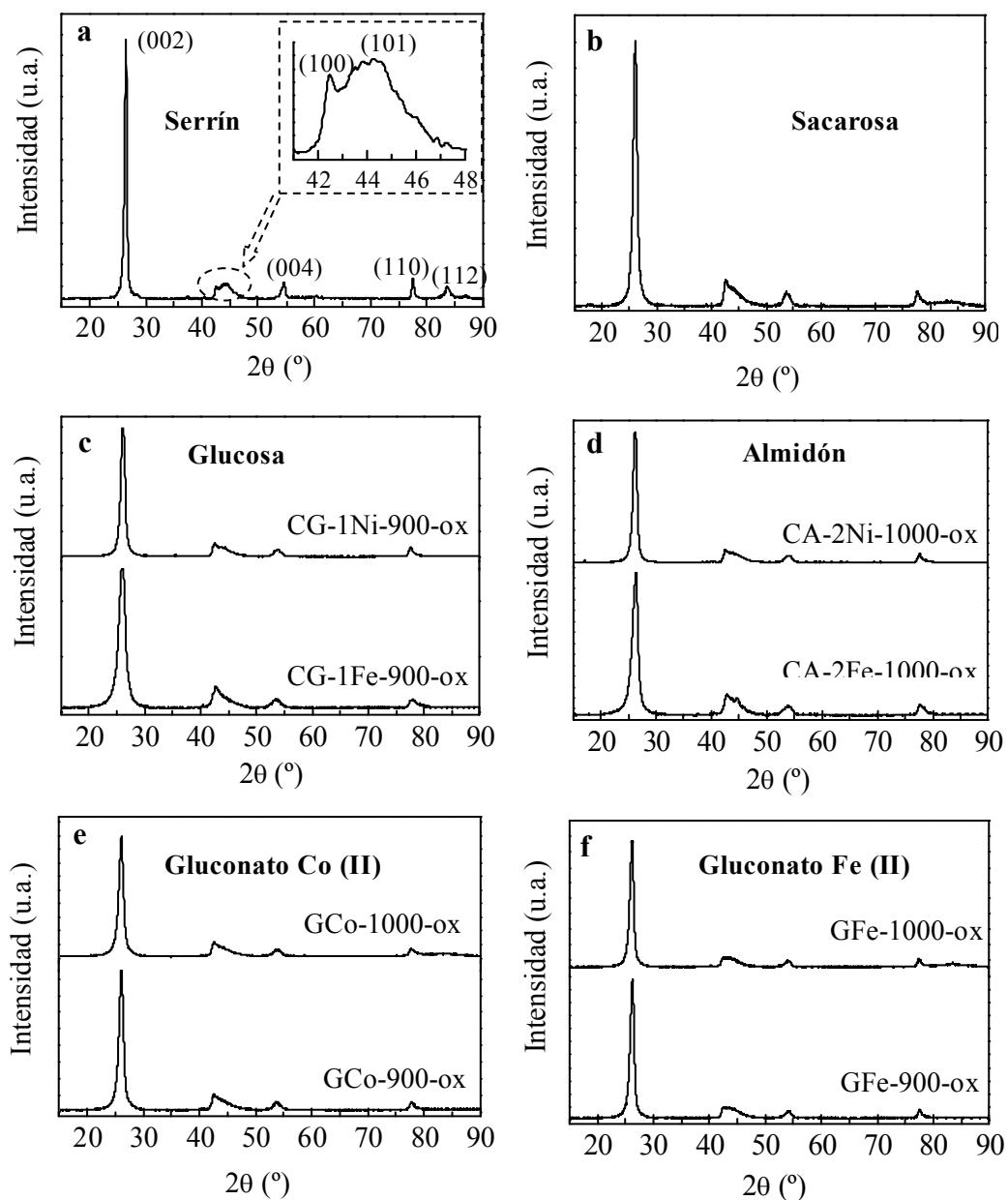


Figura 5.19. Espectros de difracción de rayos X de las GCNs. a) CSER-6Fe-1000-ox, b) CS-1Ni-900-ox, c) CG-1Ni-900-ox y CG-1Fe-900-ox, d) CA-2Fe-1000-ox y CA-2Ni-1000-ox, e) GCo-900-ox y GCo-1000-ox, y f) GFe-900-ox y GFe-1000-ox.

Tabla 5.4. Propiedades estructurales de las NCGs deducidas por difracción de rayos X.

Precursor	Código	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)
Almidón	CA-1Ni-900-ox	0.342	9.1	17
	CA-1Ni-1000-ox	0.341	9.4	18
	CA-2Ni-1000-ox	0.340	9.3	29
	CA-1Fe-900-ox	0.342	5.8	9.1
	CA-2Fe-1000-ox	0.339	7.0	16
Sacarosa	CS-1Ni-900-ox	0.341	9.8	26
	CG-1Ni-900-ox	0.341	9.8	28
Glucosa	CG-1Fe-900-ox	0.342	6.4	14
	CG-2Fe-1000-ox	0.339	6.5	16
Serrín	CSER-4Ni-900-ox	0.341	9.8	25
	CSER-4Ni-1000-ox	0.341	10	26
	CSER-6Ni-1000-ox	0.342	10	28
	CSER-4Fe-900-ox	0.338	12	39
	CSER-4Fe-1000-ox	0.338	12.5	38
	CSER-6Fe-1000-ox	0.336	16	42
Gluconato de Co (II)	GCo-900-ox	0.342	8.6	21
	GCo-1000-ox	0.341	8.7	20
Gluconato de Fe (II)	GFe-900-ox	0.339	9.8	27
	GFe-1000-ox	0.339	9.9	31

Las características estructurales deducidas por difracción de rayos X (d_{002} , L_c y L_a) para las NCGs aparecen reflejadas en la Tabla 5.4. Se han obtenido valores de la distancia interplanar, d_{002} , en el rango 0.336 - 0.342 nm, tamaños de cristal en la dirección del eje c , L_c , en el rango 6 - 16 nm y tamaños de cristal en la dirección de los planos basales, L_a , entre 9 y 42 nm. En todas las muestras, el ordenamiento estructural es mayor en la dirección del plano basal que en la dirección perpendicular ($L_a > L_c$). Por su parte, la distancia entre planos es ligeramente mayor a la correspondiente al grafito (0.3354 nm), lo que sugiere que se trata de materiales no perfectamente cristalinos, con un cierto componente de carbono turbostrático (Inagaki, 2000). No obstante, en general se han logrado sintetizar materiales de carbono grafitico con un elevado grado de ordenamiento cristalino. El alto grado de grafitización alcanzado en algunos casos (v.g. serrín) puede estar relacionado con el elevado tamaño de las nanopartículas de catalizador. En este sentido, Oya y Otani (1981) mostraron que partículas de Ni de ~ 20 nm originan el

componente- T_s , mientras que partículas > 80 nm dan lugar al componente-G. El significado de ambos componentes aparece recogido en el Capítulo 3. Si bien en este caso no se obtiene el componente-G, las características estructurales de las NCGs están más próximas a éste que al componente- T_s .

En relación con la influencia del metal empleado como catalizador sobre las características estructurales de los materiales obtenidos, es importante señalar que, en el caso del empleo de sacáridos como precursores de carbono, el níquel conduce a materiales con mayor grado de ordenamiento estructural que el hierro (Tabla 5.4), al igual que ocurría con el alcohol furfurílico y la resina fenólica (ver Capítulo 3). Por el contrario, en el caso del serrín se consiguen materiales con mayor grado de ordenamiento estructural empleando hierro como catalizador. De hecho, es importante destacar que en el caso de CSER-2Fe-1000-ox se han obtenidos valores de los parámetros cristalinos comparables a los de algunos grafitos convencionales. Así, Cuesta y col. (1998) obtuvieron valores de $d_{002} = 0.335 - 0.336$ nm, $L_c = 22 - 40$ nm y $L_a = 30 - 70$ nm para diferentes grafitos naturales convencionales. Así mismo, obtuvieron un valor de $d_{002} = 0.336$ nm, $L_c = 26$ nm y $L_a = 22$ nm para un grafito sintético altamente orientado (HOPG). Por su parte, en el caso de los gluconatos de Fe (II) y Co (II), el hierro resulta ser mejor catalizador en el proceso de grafitización que el cobalto, de nuevo contrariamente a lo observado en el Capítulo 3 con el alcohol furfurílico. Es importante destacar el éxito en la obtención de NCGs a partir de gluconatos de Fe y Co sin necesidad de añadir ningún catalizador externo. Por otra parte, independientemente del precursor de carbono empleado, el aumento de la temperatura de carbonización de 900 a 1000°C apenas mejora el grado de grafitización de los materiales. Este hecho ya fue señalado en el Capítulo 3 y ha sido constatado también por otros autores (Xia y Mokaya, 2004; Lei y col., 2007). En cuanto al efecto de la proporción de metal sobre el grado de grafitización del carbono resultante, se ha observado que, cuando se emplean sacáridos, no hay una influencia significativa sobre el grado de grafitización alcanzado evaluado a partir de L_c . Sin embargo, sí que se observa influencia en el valor de L_a . Así, L_a aumenta de 18 nm a 29 nm al pasar de 10 a 20 % de Ni, v.g. CA-1Ni-1000-ox y CA-1Ni-1000-ox, respectivamente. Por tanto, el aumento de la proporción de metal provoca una mejora del

ordenamiento bidimensional de la muestra (mayor L_a), pero no influye significativamente en el ordenamiento tridimensional ($\approx L_c$). En el caso del uso de serrín como precursor de carbono, el incremento del 40 al 60 % de hierro produce un cierto aumento del ordenamiento estructural, tanto en la dirección del eje c como del eje a (v.g. CSER-4Fe-1000-ox y CSER-6Fe-1000-ox). Sin embargo, la mejora de la cristalinidad es pequeña.

5.3.2.3. Espectroscopía Raman de las NCGs

Algunos ejemplos de los espectros Raman de primer ($1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) y segundo orden ($2500 - 2900 \text{ cm}^{-1}$) de las NCGs aparecen recogidos en la Figura 5.20. Son espectros típicos de materiales de medio a elevado grado de ordenamiento estructural. Así, en el espectro Raman de primer orden de la mayoría de las muestras analizadas aparecen tres bandas: D ($\sim 1340 - 1360 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1565 - 1580 \text{ cm}^{-1}$) y D' ($\sim 1610 - 1620 \text{ cm}^{-1}$), cuyo interpretación ya se ha explicado en el Capítulo 3. Es importante resaltar la ausencia de la banda D'', observada en los materiales preparados en el Capítulo 3 y que se atribuye al carbono amorfo. Por otra parte, en el espectro Raman de segundo orden aparece la banda G' a $\sim 2680 - 2700 \text{ cm}^{-1}$. Desde un punto de vista cualitativo, se puede apreciar como, al aumentar el grado de ordenamiento estructural (por ejemplo, CSER-6Fe-1000ox > CSER-6Ni-1000-ox ó CG1-Ni-900-ox > CG-2Fe-1000-ox), las bandas G y G' se hacen más intensas y estrechas, mientras que las bandas D y D' pierden intensidad. Es importante destacar que en las muestras oxidadas el espectro Raman es idéntico independientemente de la zona de la muestra que se enfocara. Sin embargo, en las muestras no oxidadas, la intensidad de las bandas características del espectro varía considerablemente de unas zonas de la muestra a otras. Esto demuestra, por un lado, la heterogeneidad de estas muestras no oxidadas, las cuales están constituidas por una mezcla de carbono grafitico y carbono amorfo, y por otro, el hecho de que el proceso de oxidación permite obtener nanoestructuras grafiticas puras (sin la presencia de carbono amorfo).

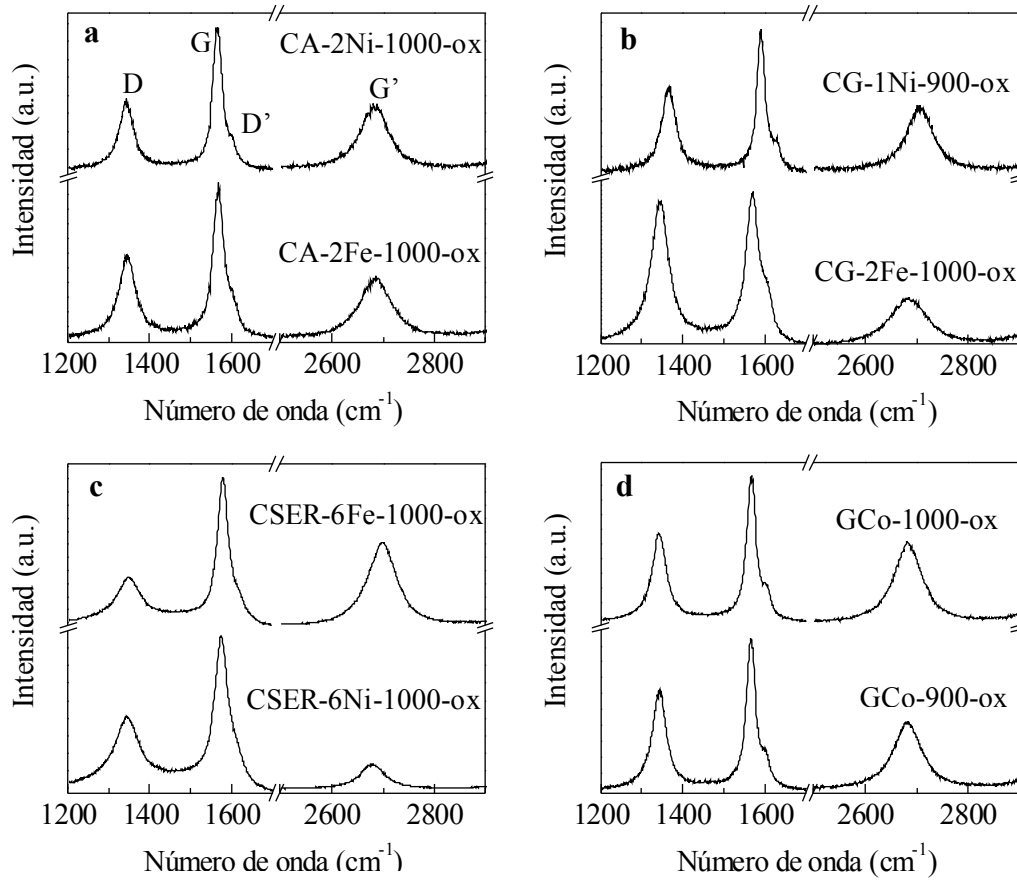


Figura 5.20. Espectros Raman característicos de las NCGs. a) CA-2Ni-1000-ox y CA-2Fe-1000-ox, b) CG-1Ni-900-ox y CG-2Fe-1000-ox, c) CSER-6Ni-1000-ox y CSER-6Fe-1000-ox, y d) GCo-900-ox y GCo-1000-ox.

En la Tabla 5.5 se recogen los parámetros Raman de las NCGs. Como se comentó en el capítulo anterior, la relación de intensidades de las bandas D y G del espectro Raman de primer orden, I_D/I_G , es un parámetro ampliamente utilizado para estimar el grado de orientación cristalina de los materiales de carbono. Un descenso de la relación de intensidades de las bandas D y G es indicativo de un aumento del grado de ordenamiento estructural (Tuinstra y Koenig, 1970; Lespade y col., 1984; Cuesta y col., 1994). Para los materiales estudiados se puede apreciar como, al aumentar los valores de L_c y L_a (v.g. mayor grado de ordenamiento estructural), hay una disminución del valor de I_D/I_G .

alcanzándose un valor mínimo $I_D/I_G = 0.381$ para la muestra con mayor grado de cristalinidad (CSER-6Fe-1000-ox). Estos resultados confirman los obtenidos mediante difracción de rayos X. No obstante, al igual que ocurría en el Capítulo 4, los valores de I_D/I_G son relativamente elevados dado el grado de ordenamiento estructural estimado por difracción de rayos X. De nuevo, si se aplica a las NCGs la relación del parámetro I_D/I_G con el inverso de L_a , postulada por Tuinstra y Koenig (1970), se obtendrían valores de L_a inferiores a los calculados por difracción de rayos X. Esto se debe a que la orientación de los microcristales tiene una gran influencia sobre la banda D y, por tanto, sobre la relación I_D/I_G (Katagari y col., 1988; Wang y col., 1990). De este modo, en el caso de las NCGs hay que diferenciar entre la longitud de un microcristal perfecto (L_1) y la longitud de un microcristal distorsionado (L_2 ; $L_2 > L_1$) (ver Figura 4.28 en el Capítulo 4), de manera que L_1 será el valor proporcionado por la relación postulada por Tuinstra y Koenig (1970). Este hecho es importante porque supone que, los materiales que en difracción de rayos X muestran el mismo grado de ordenamiento estructural, pueden ser diferenciados por su grado de orientación cristalina mediante espectroscopía Raman. Tal es el caso de las muestras impregnadas con la misma cantidad de metal, pero carbonizadas a diferente temperatura. Mientras que por difracción de rayos X se obtiene prácticamente el mismo tamaño de microcristal ($\approx d_{002}$, $\approx L_a$, $\approx L_c$), mediante espectroscopía Raman se obtienen valores diferentes del parámetro I_D/I_G (I_D/I_G a $900^\circ\text{C} > I_D/I_G$ a 1000°C) y, por tanto, diferente grado de orientación cristalina. Esto pone de manifiesto que, si bien a partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos X parecía que el aumento de la temperatura no producía una mejora del grado de ordenamiento estructural de los materiales, los datos proporcionados por la espectroscopía Raman sugieren una mejora en el grado de orientación de los microcristales (microcristales menos distorsionados).

Tabla 5.5. Parámetros Raman de las NCGs.

Precursor	Código	I_D/I_G	I_D/I_T	$\Delta\nu_G$ (cm^{-1})
Almidón	CA-1Ni-900-ox	0.755	0.415	28.2
	CA-1Ni-1000-ox	0.736	0.410	27.4
	CA-2Ni-1000-ox	0.691	0.395	26.5
	CA-1Fe-900-ox	1.10	0.483	37.4
	CA-2Fe-1000-ox	0.825	0.435	31.6
Sacarosa	CS-1Ni-900-ox	0.864	0.446	27.1
	CG-1Ni-900-ox	0.919	0.459	25.7
Glucosa	CG-1Fe-900-ox	1.21	0.526	35.3
	CG-2Fe-1000-ox	1.15	0.514	37.2
Serrín	CSER-4Ni-900-ox	0.897	0.453	27.9
	CSER-4Ni-1000-ox	0.861	0.444	26.3
	CSER-6Ni-1000-ox	0.661	0.381	23.4
	CSER-4Fe-900-ox	0.624	0.370	26.1
	CSER-6Fe-1000-ox	0.381	0.265	21.0
Gluconato de Co (II)	GCo-900-ox	0.941	0.468	28.1
	GCo-1000-ox	0.914	0.459	26.9
Gluconato de Fe (II)	GFe-900-ox	0.816	0.435	28.1
	GFe-1000-ox	0.721	0.404	27.7

Algunos autores utilizan, en lugar de la relación de intensidades de las bandas D y G, la intensidad relativa de la banda D, I_D/I_T ($I_T = I_D + I_G + I_{D'}$). La relación entre ambos parámetros se representa en la Figura 5.21. La curvatura de la línea de ajuste sugiere el empleo de la relación I_D/I_G para materiales en los que el grado de orientación cristalina es bajo (altos valores de I_D/I_G e I_D/I_T) y viceversa (Cuesta, 1994; González, 2003).

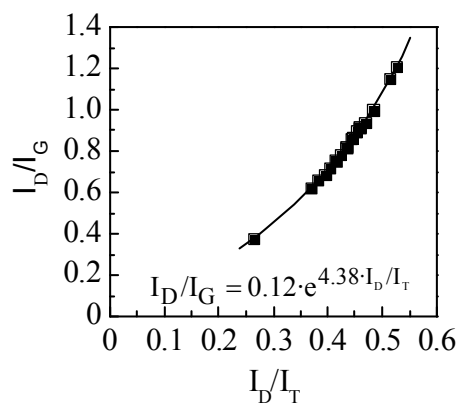


Figura 5.21. Relación entre los parámetros Raman I_D/I_T e I_D/I_G de las NCGs.

Otro parámetro Raman que se utiliza habitualmente para caracterizar materiales de carbono desde un punto de vista estructural es la anchura a la semialtura de la banda G ($\Delta\nu_G$) (Lespade y col., 1984). Así, a medida que aumenta el ordenamiento estructural, se produce un estrechamiento de la banda G. En este sentido, se puede observar como, a medida que aumentan los tamaños de cristal en la dirección de los ejes a y c , disminuye la anchura de la banda G, alcanzándose un valor mínimo de 21 cm^{-1} para la muestra más ordenada (v.g. CSER-6Fe-1000-ox). De hecho, existe una correlación aceptable (de tipo potencial) entre la anchura de la banda G y el tamaño de cristal en la dirección del eje c , L_c , como refleja la Figura 5.22. Cuesta (1994) y González (2003) encontraron una correlación similar.

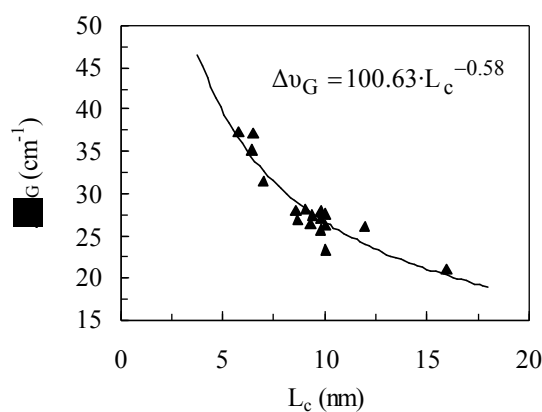


Figura 5.22. Relación entre el tamaño de cristal en la dirección del eje c , L_c , y el parámetro Raman $\Delta\nu_G$.

5.3.2.4. Propiedades texturales de las NCGs

Algunos ejemplos de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los carbonos grafitizados catalíticamente, antes y después del tratamiento oxidativo, se muestran en la Figura 5.23. Se observa que los materiales carbonizados (no oxidados) presentan isothermas de tipo IV con ciclo de histéresis de tipo H2, lo cual es indicativo de la existencia de constricciones probablemente asociadas al carbono amorfo. El mismo comportamiento se observó ya en los carbonos grafiticos nanomoldeados sintetizados en el Capítulo 3 y en los materiales carbonizados preparados en el Capítulo 4. Por el contrario, las isothermas de adsorción de las NCGs carecen de ciclo de histéresis y presentan elevadas adsorciones de N_2 para $p/p_0 > 0.9$ (ver Figura 5.23). Como ya se comentó en el Capítulo 4, la forma de estas isothermas es típica de materiales nanoparticulados que carecen de poros estructurales. En este caso, la adsorción tiene lugar sobre la superficie externa de las nanoestructuras, de modo que el área superficial BET medida corresponderá a la superficie externa. Esto se confirmó con los resultados deducidos mediante el método α_s . Así, en la Figura 5.24 se muestran las gráficas α_s de algunas NCGs. La desviación de la linealidad que se produce para $\alpha_s \geq 3$ ($p/p_0 > 0.9$) corresponde a la adsorción sobre las nanoestructuras. Los resultados derivados del análisis α_s demuestran que las NCGs carecen de microporos (el tramo lineal inicial de las curvas de la Figura 5.24 pasa por el origen). En la Tabla 5.6 se indican las propiedades texturales de los materiales de carbono. En el caso de las NCGs, se observa que la superficie externa deducida por el análisis α_s es similar a la S_{BET} , lo que justifica su identificación con la superficie externa. Este hecho pone de manifiesto que las NCGs poseen una porosidad fácilmente accesible, lo cual constituye un factor importante para su empleo como soporte de electrocatalizadores. Por otra parte, de los resultados obtenidos se deduce que, a medida que aumenta el grado de ordenamiento estructural de las muestras, disminuye su área superficial. Así, la superficie específica BET disminuye desde $176 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para CG-1Fe-900-ox ($d_{002} = 0.342 \text{ nm}$, $L_c = 6.4 \text{ nm}$ y $L_a = 14 \text{ nm}$) hasta $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para CSER-6Fe-1000-ox ($d_{002} = 0.336 \text{ nm}$, $L_c = 16 \text{ nm}$ y $L_a = 42 \text{ nm}$). Este resultado es coherente con el aumento del tamaño de las estructuras de carbono grafitico registrado mediante difracción de rayos X.

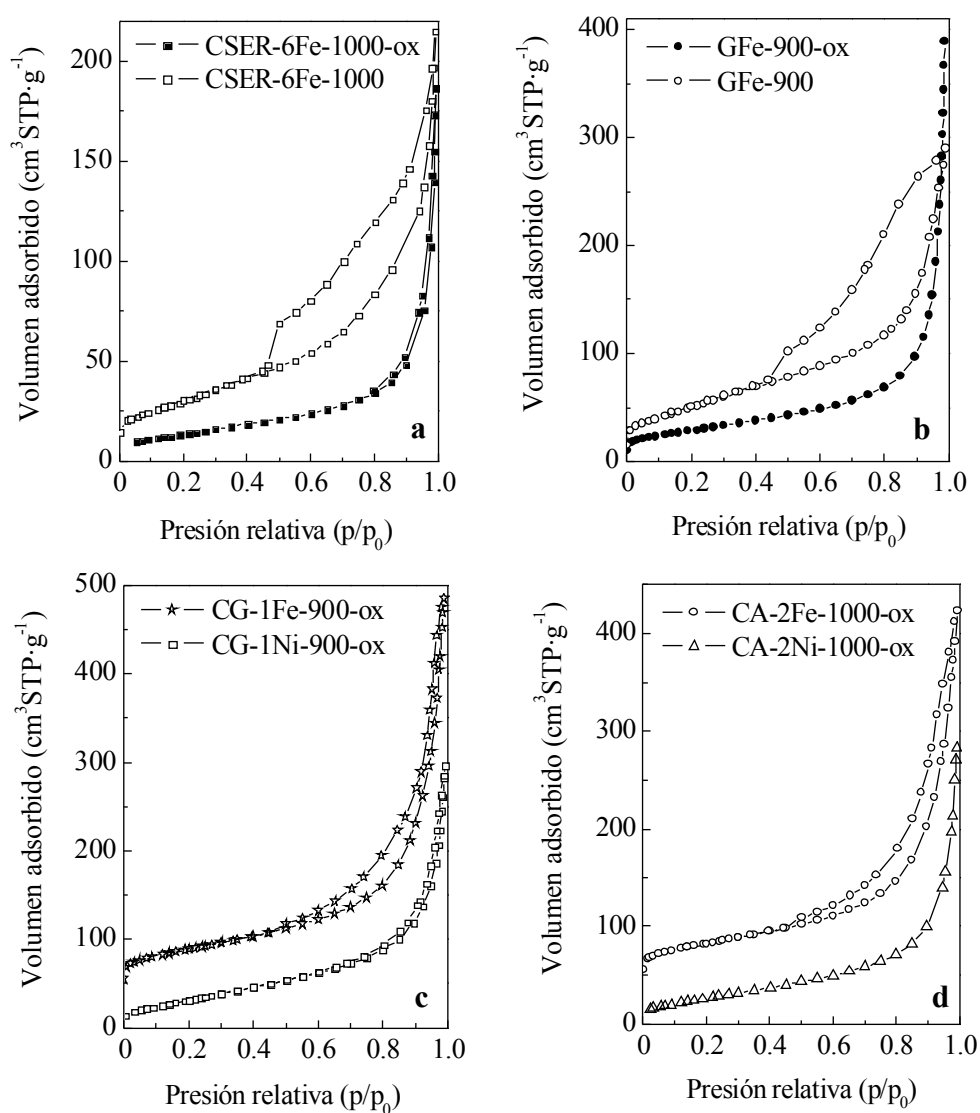


Figura 5.23. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 . a) CSER-6Fe-1000 y CSER-6Fe-1000-ox, b) GFe-900 y GFe-900-ox, c) CG-1Ni-900-ox y CG-1Fe-900-ox y d) CA-2Ni-1000-ox y CA-2Fe-1000-ox. En las Figura (c) y (d) las isothermas de CG-1Fe-900-ox y CA-2Fe-1000-ox, respectivamente, han sido desplazadas verticalmente $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

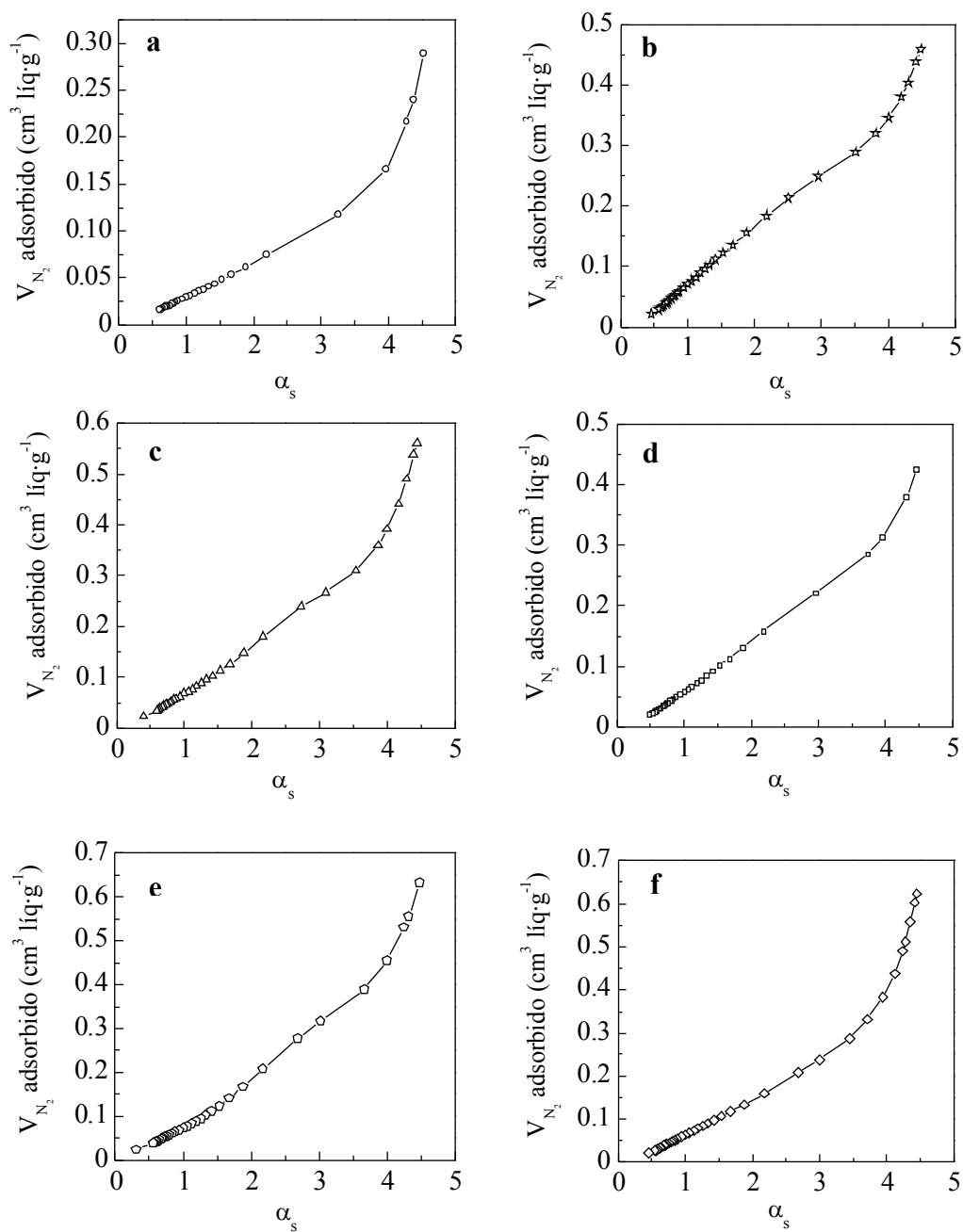


Figura 5.24. Representación α_s de la rama de adsorción de las isothermas de N_2 de las NCGs.

a) CSER-6Fe-1000-ox, b) CG-1Ni-900-ox, c) CA-1Ni-900-ox, d) CS-1Ni-900-ox, e) GCo-1000-ox y d) GFe-1000-ox.

Tabla 5.6. Propiedades texturales de los materiales de carbono.

Precursor	Código	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p^a ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Método α_s			
				S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{microp} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_s^b ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_i^c ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Almidón	CA-1Ni-900	142	0.18	19	0.02	0.11	0.05
	CA-1Ni-900-ox	118	0.56	140	-	-	0.57
	CA-2Ni-1000-ox	98	0.44	134	-	-	0.46
	CA-2Fe-1000-ox	152	0.59	155	-	-	0.60
Sacarosa	CS-1Ni-900-ox	102	0.43	133	-	-	0.44
	CG-1Ni-900	135	0.21	18	0.01	0.16	0.04
Glucosa	CG-1Ni-900-ox	117	0.46	162	-	-	0.48
	CG-1Fe-900-ox	176	0.69	178	-	-	0.69
Serrín	CSER-4Ni-900	156	0.30	56	-	0.13	0.17
	CSER-4Ni-900-ox	112	0.58	134	-	-	0.59
	CSER-4Ni-1000-ox	90	0.44	104	-	-	0.45
	CSER-6Ni-1000	152	0.39	103	0.01	0.05	0.33
	CSER-6Ni-1000-ox	107	0.52	143	-	-	0.54
	CSER-4Fe-900-ox	96	0.46	113	-	-	0.47
	CSER-6Fe-1000	109	0.33	91	-	0.05	0.28
	CSER-6Fe-1000-ox	49	0.29	63	-	-	0.30
Gluconato Co (II)	GCo-900-ox	132	0.63	150	-	-	0.64
	GCo-1000-ox	129	0.63	140	-	-	0.64
Gluconato Fe (II)	GFe-900	184	0.45	120	-	0.14	0.31
	GFe-900-ox	104	0.61	115	-	-	0.61
	GFe-1000-ox	107	0.64	142	-	-	0.64

^a Volumen de poros total obtenido de la adsorción de N_2 a $p/p_0 = 0.99$.

^b Volumen de poros estructurales.

^c Volumen de espacios interparticulares.

5.4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este capítulo conducen a las siguientes conclusiones:

- Se ha demostrado que es posible obtener nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs) mediante la técnica de la grafitización catalítica a través de la simple impregnación de diferentes materias brutas (sacáridos o serrín) con sales metálicas.

- El uso como precursores de carbono de sustancias del tipo del gluconato de Fe (II) o el gluconato de Co (II) permite obtener nanoestructuras gráficas sin necesidad de recurrir a una etapa de impregnación, dado que el metal constituyente de estos productos cataliza la conversión de la parte orgánica en carbono gráfico.
- Las NCGs pueden ser obtenidas mediante tratamientos térmicos a temperaturas moderadas (900 - 1000°C).
- Los materiales obtenidos tras la etapa de carbonización están formados por estructuras gráficas embebidas en una matriz de carbono amorfo. En este trabajo se demuestra que la oxidación de estos productos con permanganato potásico en medio ácido permite extraer nanoestructuras de carbono gráfico prácticamente puro (sin carbono amorfo). Dicho tratamiento oxidativo genera grupos oxigenados en la superficie de las NCGs, pero no afecta a su estructura cristalina.
- El empleo de hierro como catalizador conduce fundamentalmente a la obtención de nanoestructuras gráficas tubulares tipo bambú, mientras que el níquel y el cobalto originan básicamente nanoespirales y nanocápsulas, respectivamente.
- Las NCGs obtenidas poseen un elevado grado de ordenamiento cristalino como se deduce de los resultados obtenidos por difracción de rayos X, espectroscopía Raman, HRTEM y SAED.
- El níquel permite obtener materiales con mayor grado de cristalinidad que el hierro cuando se emplean sacáridos como precursores de carbono. Por el contrario, cuando se usa serrín como precursor de carbono, el hierro conduce a materiales con mayor grado de ordenamiento estructural.
- El aumento de la proporción de metal provoca una mejora del ordenamiento bidimensional de la muestra (mayor L_a), pero no influye significativamente en el ordenamiento tridimensional ($\approx L_c$).

- El aumento de la temperatura del tratamiento térmico origina una mejora en el grado de orientación de los microcristales grafiticos (microcristales menos distorsionados). Sin embargo, no produce un aumento significativo del grado de grafitización de los materiales.
- Las NCGs sintetizadas poseen un área superficial fácilmente accesible, comprendida entre $\sim 50 - 180 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, la cual puede ser asignada de forma casi exclusiva a su superficie externa.

5.5. REFERENCIAS

- Aitchison, T.J.; Ginic-Markovic, M.; Matisons, J.G.; Simon, G.P.; Fredericks, P.M. *Purification, Cutting, and Sidewall Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Potassium Permanganate Solutions*. J. Phys. Chem. C., vol. 111, 2440-6, 2007.
- Ajayan, P.M.; Zhou, O.Z. *Applications of carbon nanotubes*. Top. Appl. Phys., vol. 80, 391-425, 2001.
- Aricó, A.S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.M.; Van Schalkwijk, W. *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nat. Mater., vol. 4, 366-77, 2005.
- Beyssac, O.; Goffé, B.; Petitet, J-P.; Froigneux, E. ; Moreau, M. ; Rouzaud, J-N. *On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part A, vol. 59, 2267-76, 2003.
- Cuesta, A. *Factores determinantes de la reactividad de fibras de carbono y otros materiales carbonosos*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1994.
- Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. *Raman microprobe studies on carbon materials*. Carbon, vol. 32, 1523-32, 1994.

Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. *Comparative performances of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials*. J. Mater. Chem., vol. 8, 2875-9, 1998.

De Jong, K.P.; Geus, J.W. *Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications*, Cat. Rev.-Sci Eng., vol. 42, 481-510, 2000.

Delhaes, P.; Couzi, M.; Trinquecoste, M.; Dentzer, J.; Hamidou, H.; Vix-Guterl, C. *A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes*. Carbon, vol. 44, 3005-13, 2006.

Derbyshire, F.J.; Presland, A.E.B.; Trimm, D.L. *Graphite formation by the dissolution-precipitation of carbon in cobalt, nickel and iron*. Carbon, vol. 13, 111-3, 1975.

Endo, M.; Takeuchi, K.; Kobori, K.; Takahashi, K.; Kroto, H. W.; Sarkar, A. *Pyrolytic carbon nanotubes from vapour-grown carbon fibers*. Carbon, vol. 33, 873-81, 1995.

Frackowiak, E.; Béguin, F. *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons*. Carbon, vol. 40, 1775-87, 2002.

Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon, vol. 39, 937-950, 2001.

González, D. *Obtención de materiales gráfiticos a partir de antracitas*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2003.

Geng, J.; Jefferson, D.A.; Johnson, B.F.G. *Direct conversion of iron stearate into magnetic Fe and Fe₃C nanocrystals encapsulated in polyhedral graphite cages*. Chem. Commun., vol. 21, 2442-3, 2004.

Geng, J.; Jefferson, D.A.; Johnson, B.F.G. *Direct conversion of nickel stearate into carbon nanotubes or pure-phase metallic Ni nanoparticles encapsulated in polyhedral graphite cages*. J. Mater. Chem., vol. 15, 844-9, 2005.

- Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*. Chem. Phys. Lett., vol. 243, 49-54, 1995.
- Han, S.J.; Yun, Y.K.; Park, K.W.; Sung, Y.E.; Hyeon, T. *Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes*. Adv. Mater., vol. 15, 1922-5, 2003.
- Hiura, H.; Ebbesen, T.W.; Tanihaki, K. *Opening and purification of carbon nanotubes in high yields*. Adv. Mater., vol. 7, 275-6, 1995.
- Hyeon, T.; Han, S.; Sung, Y.E.; Park, K.W.; Kim, Y.W. *High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 42, 4352-6, 2003.
- Iijima, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, vol. 354, 56-8, 1991.
- Joo, S.H.; Choi, S.J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles*. Nature, vol. 412, 169-72, 2001.
- Katagari, G.; Ishida, H.; Ishitani, A. *Raman spectra of graphite edge planes*. Carbon, vol. 26, 565-71, 1988.
- Lespade, P.; Marchand, A.; Couzi, M.; Cruege, F. *Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman*. Carbon, vol. 22, 375-385, 1984.
- Lin, M.; Tan, J.P.Y.; Boothroyd, C.; Loh, K.P.; Tok, E.S.; Foo, Y-L. *Dynamical observation of bamboo-like carbon nanotube growth*. Nanoletters, vol. 7, 2234-8, 2007.
- Liu, Y.; Shen, Z. *Preparation of carbon microcoils and nanocoils using activated carbon nanotubes as catalyst support*. Carbon, vol. 43, 1574-77, 2005.

Liu, H.; Song, C.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D.P. *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell*. J. Pow. Sourc., vol. 155, 95-110, 2006.

Maksimova, N.I.; Krivoruchko, O.P.; Mestl, G.; Zaikovskii, V.I.; Chuvilin, A.L.; Salanov, A.N.; Burgin, E. B. *Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer precursors*. J. Mol. Catal. A: Chemical, vol. 158, 301-7, 2000.

Marsh, H.; Warburton, A.P. *Catalysis of graphitisation*. Pure Appl. Chem., vol. 20, 133-142, 1970.

Marsh, H.; Crawford, D.; Taylor, D.W. *Catalytic graphitization by iron of isotropic carbon from polyfurfuryl alcohol, 725-1090 K. A high resolution electron microscope study*. Carbon, vol. 21, 81-7, 1983.

Meyyappan, M.; Delzeit, L.; Cassell, A.; Hash, D. *Carbon nanotube growth by PECVD: A review*. Plasma Sour. Sci. Technol., vol. 12, 205-16, 2003.

Ohana, I.; Dresselhaus, M.S.; Endo, M. *Raman and X-Ray study of AsF₅/vapor-grown graphite fibers*. Carbon, vol. 27, 417-21, 1989.

Orimo, S.; Zuttel, A.; Schlapbach, L.; Majer, G.; Fukunaga, T.; Fujii, H. *Hydrogen interaction with carbon nanostructures: current situation and future prospects*. J. Alloys Comp., vol. 356, 716-9, 2003.

Oya, A.; Marsh, H. *Review Phenomena of catalytic graphitization*. J. Mater. Sci., vol. 17, 309-22, 1982.

Oya, A.; Otani, S. *Catalytic graphitization of carbons by various metals*. Carbon, vol. 17, 131-7, 1979.

Oya, A.; Yutaka, A.M.; Otani, S. *Catalytic graphitization of phenolic resin carbon by finely-divided nickel*. Fuel, vol. 59, 595-8, 1980.

Park, K.W.; Sung, Y.E.; Han, S.; Yun, Y.; Hyeon, T. *Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts*. J. Phys. Chem. B, vol. 108, 939-44, 2004.

Rodríguez, N.M. *A review of catalytically grown carbon nanofibers*. J. Mater. Res., vol. 8, 3233-50, 1993.

Saito, I.; Yoshikawa, T.; Inagaki, M.; Tomita, M.; Hayashi, T. *Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge*. Chem. Phys. Lett., vol. 204, 277-82, 1993.

Salver-Disma, F.; Tarascon, J.M.; Clinard, C.; Rouzaud, J-N. *Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling*. Carbon, vol. 37, 1941-59, 1999.

Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Appl. Catal. A., vol. 253, 337-58, 2003.

Subramoney, S. *Novel nanocarbons - Structure, properties, and potential applications*. Adv Mater., vol. 10, 1157-71, 1998.

Tuinstra, F.; Koenig, J.L. *Raman spectrum of graphite*. J. Chem Phys., vol. 53, 1126-30, 1970.

Wang, Y.; Alsmeyer, D.C.; McCreery, R.L. *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*. Chem. Mater., vol. 2, 557-63, 1990.

Xia, Y.; Mokaya, R. *Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapour deposition method*. Adv. Mater, vol. 16, 1553-8, 2004.

Xia, Y.N.; Yang, P.D.; Sun, Y.G.; Wu, Y.Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.D.; Kim, F.; Yan, Y.Q. *One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications*. Adv. Mater., vol. 15, 353-89, 2003.

Xu, B.S.; Guo, J.J.; Wang, X.M.; Liu, X.G.; Ichinose, H. *Synthesis of carbon nanocapsules containing Fe, Ni or Co by arc discharge in aqueous solution*. Carbon, vol. 44, 2631-4, 2006.

Zhang, J.; Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. *Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes*. J. Phys. Chem. B, vol. 107, 3712-8, 2003.

Zhou, J-H.; Sui, Z-J.; Zhu, J.; Li, P. ; Chen, D.; Dai, Y-C.; Yuan, W-K. *Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR*. Carbon, vol. 45, 785-96, 2007.

CAPÍTULO 6. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS SOBRE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO GRAFÍTICO

6.1. INTRODUCCIÓN

6.1.1. Pilas de combustible

La disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión están impulsando en gran medida el desarrollo de sistemas más eficientes de producción de energía eléctrica. En este contexto, las pilas de combustible se presentan como una atractiva alternativa a los procesos convencionales. Las aplicaciones de las pilas de combustible abarcan desde dispositivos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores, pequeños electrodomésticos), donde las pilas empleadas son de pequeño tamaño, pasando por sistemas móviles, como vehículos de todo tipo (automóviles, autobuses y barcos), hasta generadores de calor y energía en aplicaciones estacionarias para empresas, hospitales, zonas residenciales, etc.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir en energía eléctrica la energía liberada en una reacción química de una manera continua. En este sentido, las pilas de combustible son como las baterías. La diferencia radica en que en las pilas de combustible los reactivos se alimentan continuamente y los productos se retiran también de forma también continua. Por tanto, a diferencia de una batería, una pila de combustible no almacena energía eléctrica.

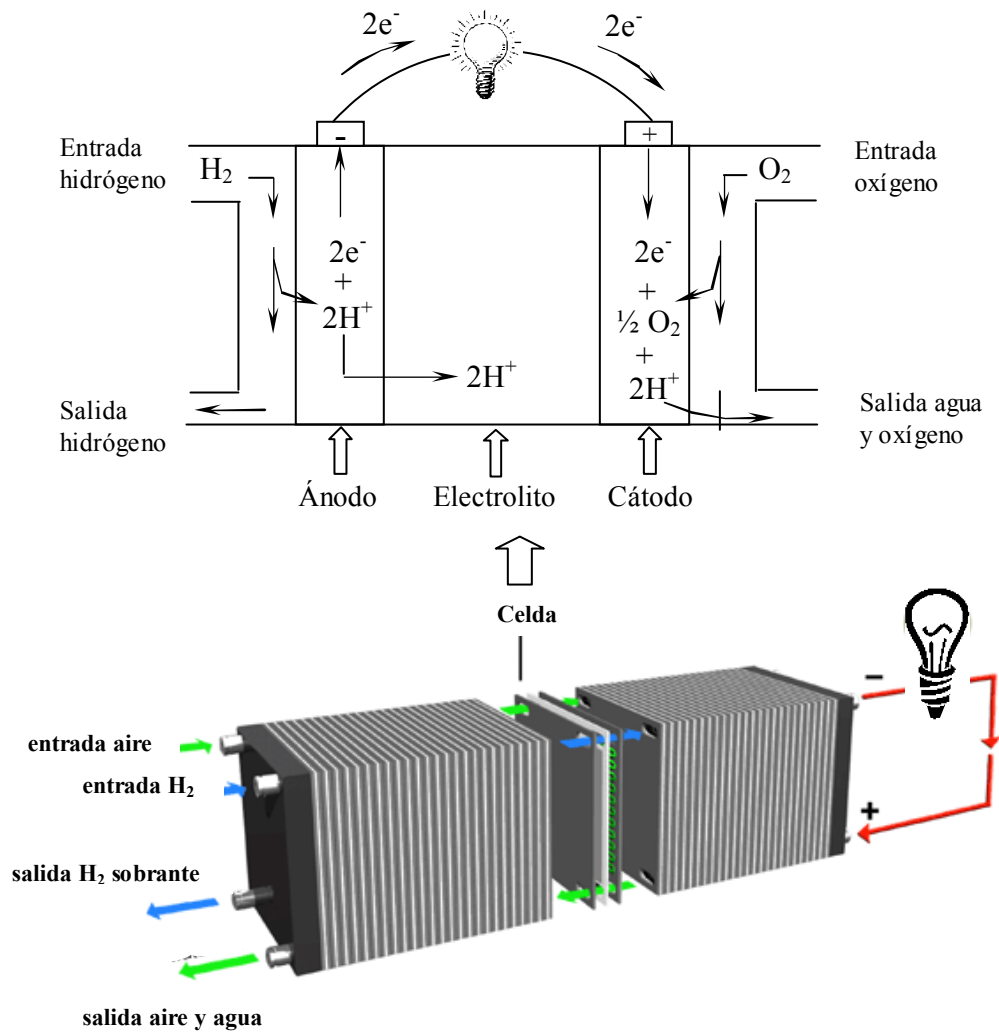
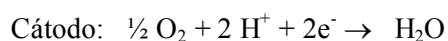
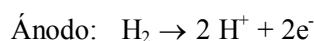


Figura 6.1. Principio de funcionamiento de una pila de combustible alimentada con hidrógeno y oxígeno, y equipo de pila de combustible.

Las pilas de combustible están constituidas por un conjunto de celdas apiladas en serie (Figura 6.1), cada una de las cuales posee dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito que se encarga de transportar los iones producidos en las reacciones redox, una matriz que contiene al electrolito cuando éste no es sólido y una placa bipolar, que actúa como colector de corriente y distribuidor de los gases de la pila. Como se ha comentado,

funcionan como una pila convencional, con la diferencia de que los reactivos y los productos no están almacenados, sino que se alimentan y se extraen en continuo. De este modo, la corriente eléctrica que se genera, se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos. En principio, cualquier compuesto químico susceptible de oxidación y reducción química que pueda alimentarse de forma continua a la pila, puede utilizarse como combustible y oxidante, respectivamente. En la actualidad, el tipo de pila de combustible que más expectativas ha generado es el que emplea hidrógeno como combustible. En este caso, el hidrógeno (combustible) se alimenta al ánodo y el oxígeno (oxidante) al cátodo, como se representa esquemáticamente en la Figura 6.1. En cada una de estas semipilas, los reactivos se transforman electroquímicamente de acuerdo con las semirreacciones:



Además de estas pilas basadas en el hidrógeno, también existe gran interés en el desarrollo de pilas de combustible basadas en el consumo directo de metanol. En este caso, el metanol es oxidado en el ánodo ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$) y el oxígeno es reducido en el cátodo ($3/2 \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$).

Existen diferentes tipos de pilas de combustible que, generalmente, se catalogan de acuerdo con el electrolito utilizado. Atendiendo a este criterio, se pueden distinguir los siguientes tipos de pilas de combustible:

- *Pilas de combustible con membrana de intercambio de protones o polímero sólido (PEMFC).* El electrolito de las PEMFC está formado por una membrana polimérica (PEM). Esta membrana es un aislante electrónico pero un excelente conductor de iones hidrógeno (protones). A día de hoy, la membrana de intercambio iónico más empleada es el Nafión o ácido poliperfluorosulfónico, desarrollada por I.E. Dupont de Nemours & Co. Este tipo de polímeros se

caracteriza por tener una excepcional estabilidad química y térmica, y frente a bases fuertes. Las PEMFC trabajan con agua en estado líquido, lo que limita su temperatura de operación por debajo de la temperatura de ebullición del agua (80 - 100°C). La baja temperatura de trabajo hace necesario el empleo de catalizadores tanto en el ánodo como en el cátodo. Estos consisten, normalmente, en Pt soportado sobre carbono poroso y mezclado con Nafion refundido y/o politetrafluoroetileno (PTFE). El objetivo del Nafion refundido es permitir la conducción de protones dentro de la capa de catalizador, puesto que sólo el Pt en contacto iónico con la membrana será activo en la oxidación o reducción del combustible o del oxidante. Por su parte, el PTFE sirve de aglomerante de las partículas del electrodo y ayuda en la gestión del agua.

- *Pilas de combustible de metanol directo (DMFC).* Son similares a las PEMFC, puesto que emplean una membrana del mismo tipo (Nafion) para el intercambio de protones entre los electrodos. Sin embargo, funcionan con metanol puro, en lugar de H₂, mezclado con vapor de agua y suministrado directamente al ánodo de la pila. Como electrocatalizadores se utilizan mezclas de Pt con otros metales (como Pt/Ru o Pt/Sn) en el ánodo para favorecer la oxidación del metanol. Estas pilas trabajan a temperaturas bajas, similares a las PEMFC, aunque un poco superiores para aumentar la densidad de potencia. La opción del metanol como combustible es muy atractiva puesto que, por un lado, puede obtenerse a partir de gas natural o biomasa y tiene una densidad energética específica muy alta, y por otro lado, evita el uso del hidrógeno, que conlleva numerosos inconvenientes relacionados con su almacenamiento y su seguridad.
- *Pilas de combustible alcalinas (AFC).* Fueron de las primeras en ser desarrolladas. Usan como electrolito una disolución de KOH, concentrada (85 %) para elevadas temperaturas de operación (~ 250°C) y menos concentrada (35 - 50 %) para temperaturas más bajas (< 120°C). El electrolito se encuentra normalmente estabilizado en una matriz. Se pueden emplear una gran variedad de electrocatalizadores (v.g. Ni, Ag, óxidos metálicos, espinelas y metales nobles).

- *Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).* Son las pilas que se encuentran en una fase de investigación más desarrollada. Como electrolito se emplea H_3PO_4 concentrado (95 - 98 %), con una temperatura de operación entre 160 y 220°C. El ácido fosfórico se encuentra estabilizado en una matriz porosa de SiC. Los electrodos se componen de carbono poroso con Pt dispersado en su interior.
- *Pilas de combustible con carbonato fundido (MCFC).* El electrolito de este tipo de pila corresponde a una combinación de carbonatos alcalinos (carbonatos de litio y potasio o de litio y sodio) retenidos en una matriz cerámica de LiAlO_2 . Estos carbonatos presentan una elevada conductividad iónica en estado fundido. Las temperaturas de funcionamiento son lógicamente muy elevadas, en torno a 650 - 700°C. Las MCFC presentan una alta eficacia en la conversión de combustible en electricidad y permiten la posibilidad de consumir combustibles basados en el carbón. Utilizan electrodos porosos de Ni para el ánodo y de NiO para el cátodo.
- *Pilas de combustible con óxidos sólidos (SOFC).* El electrolito está constituido por una fina capa cerámica de un óxido sólido, como el óxido de itrio (Y_2O_3), estabilizado con óxido de zirconio (ZrO_2). El ZrO_2 es un buen conductor de los iones de oxígeno y, al mismo tiempo, es un buen aislante para las moléculas de gas y los electrones. El sistema de óxido sólido permite operar a temperaturas próximas a 1000°C. Normalmente, el ánodo es un material cermet de Co- ZrO_2 o Ni- ZrO_2 , y el cátodo es LaMnO_3 dopado con Sr.

A continuación, en la Tabla 6.2 se muestra un resumen de las características y condiciones de operación de los diferentes tipos de pilas de combustible anteriormente descritos.

Tabla 6.1. Características de los diferentes tipos de pilas de combustible.

Tipo	Electrolito	T (°C)	Reactivos	Características	Aplicaciones
PEMFC	Membrana intercambio protones	80 - 100	H ₂ /O ₂	Catalizador Pt Sensible a impurezas Alta densidad de potencia	Transporte Portátiles Electricidad
DMFC	Membrana intercambio protones	80 - 100	Metanol	Baja eficiencia Crossover	Transporte Portátiles Electricidad
ACF	KOH (35 - 80 %)	90 - 250	H ₂ /O ₂	Sensible a impurezas Alta eficiencia	Militares Aeroespaciales
PAFC	H ₃ PO ₄ (95 - 98 %)	160 - 220	H ₂ reformado O ₂ /aire	Catalizador Pt Eficiencia limitada Corrosión	Aplicaciones industriales Oficinas Electricidad
MCFC	Carbonatos alcalinos	650 - 700	Gas natural/Carbón	Corrosión Alta temperatura	Aplicaciones industriales Embarcaciones y buques Electricidad
SOFC	Y ₂ O ₃ /ZrO ₂	~ 1000	Gas natural/Carbón	Alta temperatura	Aplicaciones industriales Oficinas

6.1.2. Electrocatalizadores

Como se comentó con anterioridad, una pila de combustible se compone de dos electrodos: ánodo, que es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de oxidación del combustible (hidrógeno o metanol), y cátodo, en el que tiene lugar la reducción del oxígeno. Para favorecer esas reacciones electroquímicas a temperatura baja, es necesario el empleo de catalizadores. El catalizador más empleado, tanto en el ánodo como en el cátodo, es el Pt o una aleación del mismo con otros metales (Ru, Co, Ni), soportado sobre materiales de carbono. Teniendo en cuenta que el Pt es un metal muy escaso y de muy alto precio, su empleo masivo en pilas de combustible constituye un gran problema, que condicionará el desarrollo de estos sistemas. Es muy importante, por tanto, optimizar su empleo. Para lograr este objetivo, es necesario diseñar electrocatalizadores Pt/C con

elevadas dispersiones de partículas nanométricas de Pt, logrando así una elevada utilización y estabilidad del catalizador.

Un objetivo importante en la síntesis de este tipo de electrocatalizadores es lograr altos grados de dispersión del metal noble sobre la superficie del soporte (carbono). Para conseguir este objetivo es vital desarrollar metodologías que permitan un control preciso del tamaño de las partículas de catalizador, logrando depositar partículas de tamaño nanométrico (< 3 nm) y con una distribución de tamaños muy estrecha. A continuación, se describen una serie de métodos que se diferencian en la estrategia empleada para lograr el objetivo anterior (Chan y col., 2004):

- ✓ *Método de impregnación.* Es el método más comúnmente empleado para la preparación de catalizadores. Básicamente, consiste en la impregnación de los poros del soporte con el precursor del catalizador (v.g. PtCl_6^{-2}). Posteriormente, el precursor es reducido química (hidracina, borohidruro, ácido fórmico, etilenglicol o hidrógeno) o electroquímicamente a nanopartículas metálicas. La morfología del soporte poroso y su distribución de tamaños de poro juegan un papel importante en la introducción del precursor y en proporcionar un espacio confinado en el que tenga lugar el crecimiento de las nanopartículas metálicas. De este modo, el control del tamaño de las partículas metálicas se puede lograr mediante el empleo de un soporte con una distribución de tamaños de poro estrecha, como es el caso de los carbones mesoporosos altamente ordenados (Joo y col., 2001).
- ✓ *Método coloidal.* El control del tamaño de las nanopartículas metálicas se logra mediante impedimento electrostático (la agregación de las nanopartículas se evita por repulsión electrostática debido a iones adsorbidos o coloides cargados) o impedimento estérico (se añade un agente protector, tal como NR_4^+ , PPh_3 , PVP y PVA, que se adhiere a la superficie de las nanopartículas y evita así su agregación). Este método permite, además, obtener distribuciones de tamaños de nanopartícula estrechas. Una alternativa al uso de un agente protector que

posteriormente hay que eliminar, es la preparación de coloides metálicos mediante la combinación apropiada del precursor, disolvente, agente reductor y electrolito (Wang y col., 2000).

- ✓ *Método de microemulsión.* La microemulsión se forma gracias al empleo de surfactantes, que forman micelas en cuyo interior queda confinada la fase líquida que contiene al precursor. Esta microemulsión se encuentra uniformemente dispersada en una fase líquida continua inmiscible con la fase líquida que contiene al precursor. Actúa, por tanto, como un micro o nanoreactor, de modo que el control del tamaño de las partículas metálicas se logra fácilmente controlando el tamaño de la microemulsión.

Desde un punto de vista práctico, tan importante como las propias nanopartículas catalíticas, es el soporte sobre el que se encuentran depositadas, pues éste va a permitir una optimización del catalizador, así como su estabilización. Un soporte de electrocatalizador ideal debe combinar una buena conductividad eléctrica con una estructura porosa muy accesible, que facilite el contacto con el electrolito, de modo que las partículas de catalizador entren en contacto con los reactivos. En resumen, el soporte además de servir de medio de conducción de los electrones generados en la reacción, deberá favorecer el contacto de tres fases que han de intervenir simultáneamente durante la reacción: catalizador/electrolito/reactivos. Este contacto trifásico se ilustra en la Figura 6.2a. Como se mencionó en el Capítulo 3, el soporte electrocatalítico que más se utiliza actualmente es el negro de carbono. Sin embargo, los negros de carbono, como el Vulcan XC-72, tienen una elevada proporción de poros pequeños que resultan inaccesibles al electrolito. Los materiales de carbono que reunirían los requisitos necesarios (v.g. estructura porosa abierta y accesible, área superficial relativamente elevada y alta conductividad eléctrica) son aquellos compuestos por nanoestructuras de carbono grafitico, tales como los sintetizados en los Capítulos 4 y 5 de la presente memoria. De hecho, se ha observado que diversas nanoestructuras de carbono recientemente desarrolladas, tales como los nanotubos de carbono (Li y col., 2003), nanofibras de carbono (Steigerwalt y col., 2001), nanocápsulas de carbono (Han y col.,

2003) o espirales de carbono (Hyeon y col., 2003), resultan más eficientes como soportes de electrocatalizadores que los negros de carbono habitualmente empleados.

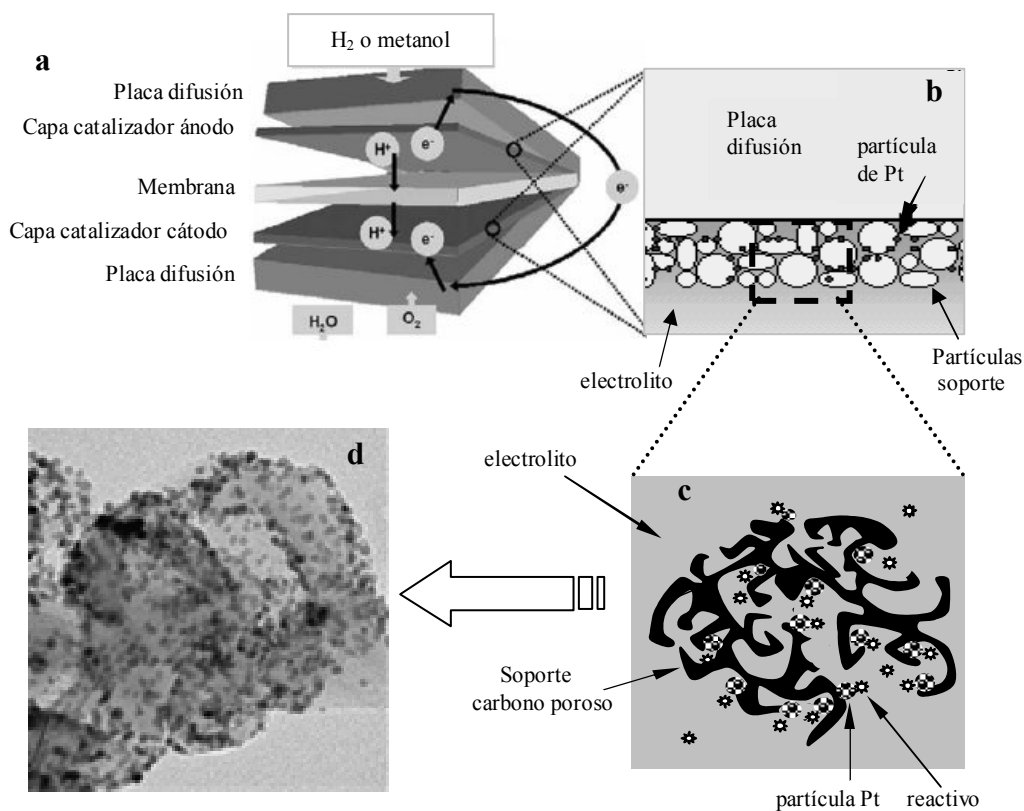


Figura 6.2. Representación esquemática de la interfase electrodo/electrolito/reactivos. a) celda de una pila de combustible, b) electrodo, c) catalizador Pt/C y d) imagen de TEM de un catalizador Pt/NCG.

En los dos capítulos anteriores (Capítulos 4 y 5) se sintetizaron materiales de carbono gráfico a partir de diferentes precursores de carbono (azúcares, serrín y gluconatos de Co (II) y Fe (II)) mediante la técnica de la grafitización catalítica (catalizadores: Fe y Ni). Las principales características de este tipo de materiales de carbono son: a) están compuestos exclusivamente por nanoestructuras de carbono gráfico (nanocápsulas, nanocintas, nanoespirales y nanoestructuras tipo bambú), b) carecen de porosidad estructural, de modo que poseen una superficie fácilmente accesible, correspondiente a la

superficie externa de las nanoestructuras gráficas. Estas características estructurales hacen que este tipo de materiales de carbono sean, en principio, buenos candidatos para su empleo como soportes de electrocatalizadores.

6.1.3. Objetivos

En concordancia con lo expuesto anteriormente, el **objetivo fundamental** de este trabajo es investigar el comportamiento como soportes de electrocatalizadores de los materiales de carbono gráficos preparados mediante grafitización catalítica de azúcares (con y sin tratamiento hidrotermal), serrín, y gluconatos de hierro y cobalto.

Como **objetivos específicos** se plantean:

- a) Evaluar el grado de dispersión de los catalizadores de Pt soportados sobre los carbonos gráficos.
- b) Analizar la eficiencia de los electrocatalizadores preparados en la oxidación de metanol.

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1. Materiales de carbono gráfico

En el presente trabajo se emplearon como soportes de electrocatalizadores materiales de carbono gráfico obtenidos mediante dos vías de síntesis diferentes:

- Carbonos gráficos obtenidos mediante grafitización catalítica de sacáridos tratados hidrotermalmente: CGH-1-240/0.5-ox, CSH-0.5-190/4.5-ox y CAH-0.5-180/4.5-ox (Ver Capítulo 4). Por razones de simplicidad, en este capítulo se empleará como nomenclatura para designar esas muestra: CGH-ox, CSH-ox y CAH-ox, respectivamente.

- Carbonos grafiticos obtenidos mediante grafitización catalítica por vía directa de sacáridos, serrín y gluconatos de Co (II) y Fe (II): CX-nM-T-ox, GFe-T-ox, GCo-T-ox, CSER-nM-T-ox (Ver Capítulo 5).

Una descripción detallada del procedimiento seguido para la preparación de las muestras de códigos CGH-ox, CSH-ox y CAH-ox aparece recogida en el Capítulo 4 de esta memoria, mientras que el procedimiento de síntesis de las muestras CX-nM-T-ox, GFe-T-ox, GCo-T-ox y CSER-nM-T-ox aparece recogido en el Capítulo 5. Para su empleo como soportes de electrocatalizadores, las muestras fueron tratadas térmicamente a 900°C durante 3 horas, siguiendo una rampa de calentamiento de 3°C·min⁻¹. Este tratamiento térmico conduce a la eliminación de la práctica totalidad de los grupos superficiales oxigenados (ver Capítulo 5), sin afectar de una manera significativa a las propiedades estructurales de la muestra (Jia y col., 2005) (ver Capítulo 5). En este caso, las muestras se denominaron añadiendo el sufijo -ox en lugar de -ox en los códigos anteriormente mencionados.

6.2.2. Síntesis de los catalizadores de platino

Los electrocatalizadores de Pt se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito por Chen y Xing (2005). En una primera etapa, se dispersó el soporte carbonoso en etilenglicol (99.5 %, Fluka) utilizando un baño de ultrasonidos. Posteriormente, se añadió poli(vinilpirrolidona), (PVP, Aldrich) y agua, de modo que la solución final etilenglicol-agua tuviera una composición 3:1 (v/v). La cantidad de PVP añadida se midió en relación a la cantidad de Pt, de manera que PVP:Pt \approx 0.15 (mol/mol). A continuación, se añadió a la dispersión anterior una determinada cantidad del precursor de Pt, H₂PtCl₆·6H₂O (ca. 40 % en peso de Pt, Aldrich) y se sometió a ultrasonidos durante 10 min. La cantidad de precursor de Pt a añadir se determinó en función de la cantidad de Pt deseada en el catalizador (v.g. 20 % en peso Pt). Además, la concentración del precursor de Pt en la disolución se mantuvo constante en 2·10⁻³ M. La reducción del precursor de Pt se llevó a cabo sometiendo la mezcla a reflujo (~ 140°C) durante 1 h bajo

agitación magnética. Transcurrido ese tiempo, se enfrió la mezcla, se filtró, se lavó con acetona y finalmente con agua ultrapura (Elga Labwater Purelab Ultra system). El sólido obtenido (v.g. Pt/carbono) se secó a vacío durante la noche. Estas muestras se denominaron anteponiendo el prefijo Pt/ al código mencionado anteriormente.

Con fines comparativos, se preparó un catalizador de Pt, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, sobre un soporte ampliamente utilizado en electrocatalizadores: Vulcan XC-72 R (Cabot Internacional). Dicho negro de carbono tiene una superficie específica BET de $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

6.2.3. Caracterización de los catalizadores

6.2.3.1. Caracterización física

6.2.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión

La dispersión y tamaño de las partículas de Pt depositadas sobre los soportes de carbono se analizó por microscopía electrónica de transmisión. Se midieron entre 200 y 600 partículas de Pt por muestra con el fin de obtener resultados representativos.

Las micrografías de TEM se obtuvieron en un microscopio JEOL (JEM-2010) que operaba a 200 kV.

6.2.3.1.2. Difracción de rayos X

La estructura cristalina del Pt depositado sobre los soportes carbonos se analizó a partir de los espectros de difracción de rayos X en el rango de $2\theta = 15^\circ - 90^\circ$. Dichos espectros se obtuvieron en un difractómetro Seifert JSO-DEBYEFLEX 2002, usando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$).

El tamaño de las partículas de Pt se determinó aplicando la ecuación de Scherrer al pico de difracción (111): $L_c = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$, donde β es la anchura a media altura del pico

(111) y utilizando para la constante k el valor propuesto por Warren y Bodenstein (1965) ($k = 0.89$).

6.2.3.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica va a permitir identificar el Pt presente en los catalizadores y conocer el estado de oxidación del mismo. Con este fin, los dobletes del espectro XPS del nivel Pt 4f fueron ajustados a funciones mixtas Gaussiana-Lorentziana (70:30), con aproximadamente la misma anchura a media altura, una relación de áreas 3:4 y una separación de 3.2 - 3.3 eV entre picos de cada doblete.

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo VG-Microtech Mutilab 3000, equipado con un analizador de electrones semiesférico con 9 channeltrons (con energía de paso de 2 - 200 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. Se empleó radiación Mg-K α (1253.6 eV) con un flujo de energía de 50 eV.

6.2.3.1.4. Análisis termogravimétrico

Los experimentos de termogravimetría permiten determinar el contenido en Pt de los catalizadores mediante la combustión de la muestra en aire a 1000°C, siguiendo una velocidad de calentamiento de 10°C·min⁻¹. Se llevaron a cabo en un equipo simultáneo de TG-DTA de la marca Setaram, modelo 92-16.18.

6.2.3.2. Caracterización electroquímica

6.2.3.2.1. Área superficial electroactiva (ASE)

La determinación del área superficial electroactiva (ASE) se llevó a cabo mediante voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹, empleando un generador de señales EG&G Parc Mod. 175, un potenciostato Mod. 101 HQ Instruments y un registrador de señales PM 8133 X-Y Recorder (Philips). Las medidas se realizaron en una

celda electroquímica con una disposición de 3 electrodos, utilizando H_2SO_4 0.5 M como electrolito. El electrodo de trabajo consistió en una varilla de carbono vítreo sobre la que se depositó el catalizador, mientras que el contraelectrodo era un hilo de Pt enrollado en espiral. Todos los potenciales se refirieron al electrodo reversible de hidrógeno (ERH), que consistía en un hilo de Pt en el que se ha realizado un depósito de platino (negro de platino) y sobre el que se burbujea gas hidrógeno. Dicho electrodo se encuentra inmerso en la misma disolución empleada como electrolito.

El electrodo de trabajo fue pulido y lavado con agua ultrapura (Elga Labwater Purelab Ultra system) como paso previo a la deposición del catalizador. Ésta se realizó pipeteando 5 μL de la tinta de catalizador sobre la varilla de carbono vítreo. La tinta de catalizador consistió en una solución en acetona del catalizador y Nafion (solución de Nafion al 5 % w/w, Aldrich). La cantidad de Nafion empleada fue el 33 % de la mezcla catalizador + monómeros de Nafion. Se añadió con el fin de aumentar la estabilidad del depósito de catalizador sobre la varilla de carbono vítreo.

Antes de realizar las medidas, se burbujeó nitrógeno a través del electrolito durante 20 minutos con el fin de eliminar el oxígeno disuelto y, durante el experimento, se mantuvo una atmósfera de nitrógeno por encima del electrolito. Además, se limpió la superficie de las nanopartículas de Pt de los catalizadores mediante voltametría cíclica a una velocidad de barrido de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta 1.2 V durante varios ciclos hasta obtener un voltamograma estable (Gloaguen y col., 1994; Marie y col., 2004; Frederic y col., 2007).

El área superficial electroactiva (ASE) de los catalizadores se calculó a partir de los voltamogramas mediante la ecuación:

$$\text{ASE} [\text{cm}^2/\text{mg Pt}] = \frac{Q}{m_{\text{Pt}} \cdot q_{\text{H}}^0} \quad [1]$$

Donde Q [mC] es el valor medio de la carga eléctrica, obtenido en la integración del voltamograma en la zona habitualmente denominada de adsorción/desorción de hidrógeno y que corresponde a un electrón por átomo de platino, m_{Pt} [mg Pt] es la

cantidad de Pt presente en los catalizadores y q_H^0 es la carga transferida en la adsorción/desorción de una monocapa de hidrógeno sobre Pt, igual a $0.210 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Chen y Xing, 2005). La integración del área bajo la región de adsorción-desorción de hidrógeno de los voltamogramas se realizó como se muestra en la Figura 6.3. La corrección de la doble capa se hizo trazando una línea horizontal en la zona donde la corriente es independiente del potencial de trabajo y se trazó una línea vertical en el punto de comienzo de la liberación de gas H_2 para establecer el límite inferior de la integral.

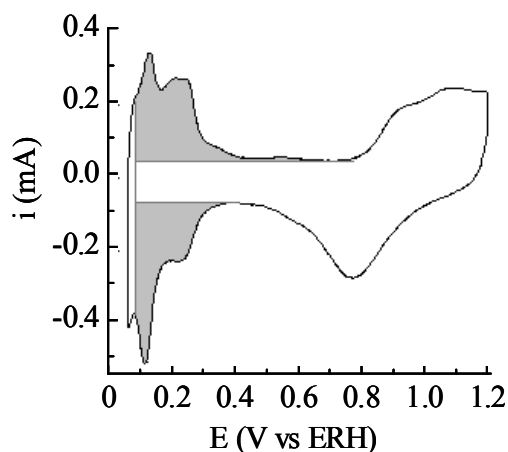


Figura 6.3. Determinación de la carga transferida en el proceso de adsorción/desorción de hidrógeno.

6.2.3.2.2. Electrooxidación de metanol

Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la electrooxidación de metanol, utilizando dos técnicas: voltametría cíclica y cronoamperometría.

a) Voltametría cíclica.

Se empleó la misma celda electroquímica y el mismo generador de señales que los utilizados en los experimentos de determinación del ASE, pero diferente potenciostato (Wenking ST72 Standard Potentiostat) y registrador de señales (Kipp & Zonen X-Y

Recorder). Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el rango de potenciales de 0.06 a 1.2 V vs ERH, utilizando una solución 0.1 M de CH_3OH (99.8 %, Merck) en H_2SO_4 0.5 M. Como paso previo a la electrooxidación de metanol, se limpió la superficie de las nanopartículas de Pt de los catalizadores mediante voltametrías cíclicas en H_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de 200 y $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

b) Cronoamperometría.

Los experimentos de cronoamperometría se realizaron en la misma celda electroquímica que los experimentos de voltametría cíclica, pero en este caso se empleó un potenciostato-galvanostato EG&G Mod. 263A y la señal se generó y registró digitalmente. Previamente a la electrooxidación de metanol, se limpió la superficie de las nanopartículas de Pt siguiendo el procedimiento descrito en los experimentos de voltametría cíclica. Posteriormente, se realizaron los saltos de potencial en una solución 0.1 M de CH_3OH en H_2SO_4 0.5 M. Estos experimentos consistieron en mantener el electrodo a un potencial inicial (E_i), en el que no se produce la oxidación de metanol (0.2 V), durante 50 s. Transcurrido ese tiempo, se aplicó el salto a un valor de potencial en el que se produce la oxidación de metanol (0.6, 0.7, 0.8 y 0.85 V) y se mantuvo ese potencial durante 50 s (potencial final, E_f). Entre cada medida, se limpió la superficie del catalizador sumergiendo el electrodo en agua ultrapura.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Características físicas de los catalizadores de Pt soportados sobre nanoestructuras de carbono grafítico

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los diferentes catalizadores de Pt soportados sobre las nanoestructuras de carbono grafítico y el negro de carbono Vulcan XC-72R (Pt/NCGs y Pt/Vulcan), revelan una elevada dispersión de las nanopartículas de Pt sobre los diferentes soportes carbonosos

(Figuras 6.4, 6.5, 6.7b y 6.7d). En las imágenes de los catalizadores Pt/NCGs se pueden apreciar, además, las nanoestructuras gráficas sobre las que se encuentran depositadas las nanopartículas. Esta alta dispersión es consecuencia del hecho de que el PVP ejerce un impedimento estérico entre las partículas de Pt y, por tanto, se logran resultados similares a los obtenidos con el empleo de surfactantes a la hora de evitar la agregación de las nanopartículas (Lin y col., 2004; Chen y col., 2000). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto, así mismo, que la cantidad de PVP empleada es suficiente para prevenir la aglomeración de las nanopartículas y lograr un recubrimiento uniforme del soporte carbonoso. En este sentido, Chen y Xing (2005) constataron que el empleo de una relación PVP: Pt = 1.0 conducía a resultados similares en dispersión y tamaños de partículas de Pt a los obtenidos utilizando una relación PVP:Pt = 0.1. Mas aún, para contenidos en Pt ≥ 20 % (valor teórico deseado), el empleo de una mayor proporción PVP:Pt conducía a un descenso del área superficial electroactiva.

Una excepción en la elevada dispersión de las nanopartículas de Pt sobre el soporte carbonoso, la constituye CSER-6Fe-1000-ox. En este caso, como se muestra en la imagen de TEM recogida en la Figura 6.5a, las partículas de Pt tienden a aglomerarse. Como se comentó en el Capítulo 5, la muestra CSER-6Fe-1000-ox posee un elevado grado de ordenamiento estructural. Como consecuencia de ello, su área superficial BET es relativamente pequeña ($49 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) comparada con el resto de los carbonos gráficos. Este hecho sugiere que las nanopartículas de Pt tienden a agruparse debido al menor espacio físico disponible. Esta agregación de las nanopartículas de Pt también podría deberse al elevado grado de ordenamiento estructural de la muestra, la cual poseerá pocos defectos estructurales sobre los que puedan anclarse las nanopartículas de Pt. Estos puntos de anclaje pueden ser: i) defectos superficiales o ii) sitios π situados en los extremos o bordes de los planos basales (Van Damm y Van Bakkum, 1991; Guerrero-Ruiz y col., 1998). En este sentido, Guerrero-Ruiz y col. (1998) mostraron que el factor principal que afecta a la dispersión de nanopartículas metálicas en soportes gráficos de elevada área superficial ($\sim 300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) es la interacción específica de las partículas con los bordes de los planos basales.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de síntesis empleado permite obtener tamaños de partícula pequeños, en el rango 2.5 - 3.2 nm (Tabla 6.2), y una distribución de tamaños de partícula relativamente estrecha, como evidencian los histogramas obtenidos a partir del análisis de las imágenes de TEM (Figuras 6.6 y 6.8).

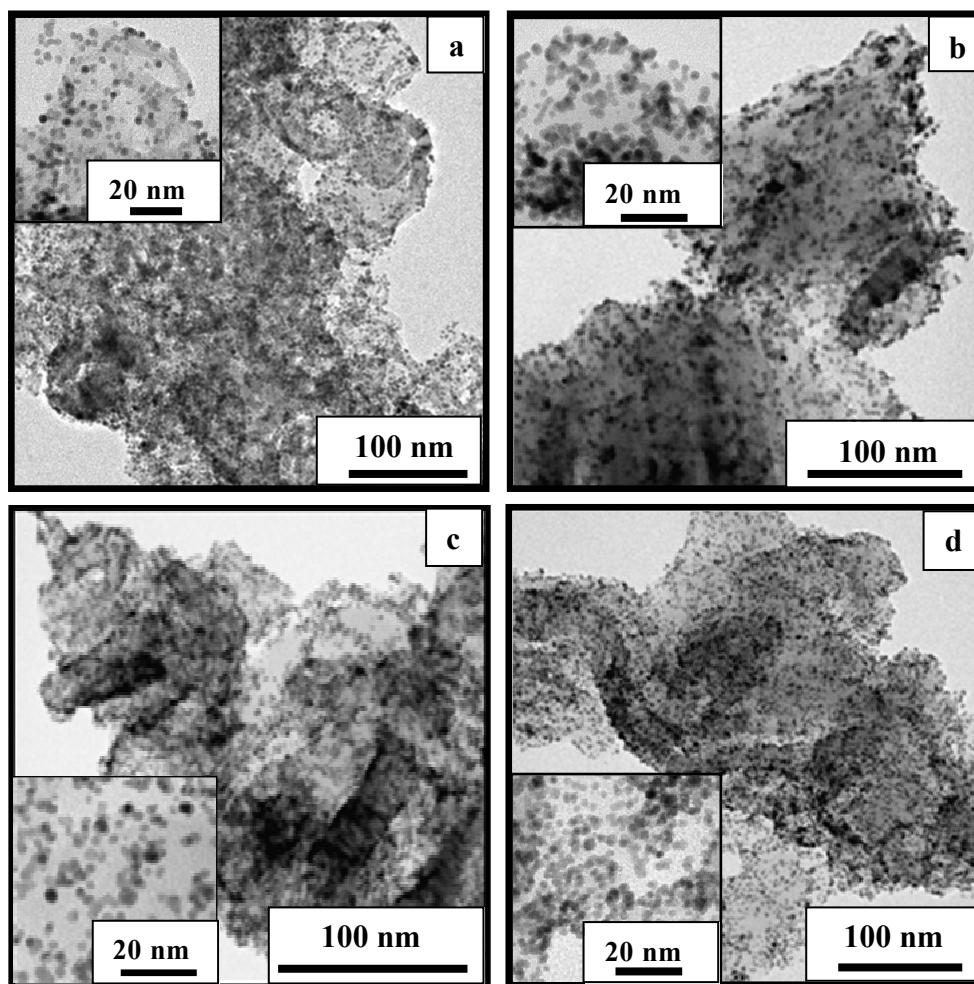


Figura 6.4. Imágenes de TEM de Pt/CA-2Fe-1000-ox (a), Pt/CG-1Ni-900-ox (b), Pt/CS-1Ni-900-ox (c) y Pt/CSER-4Ni-900-ox (d).

Tabla 6.1. Propiedades físicas de los catalizadores de Pt soportados sobre diferentes soportes carbonosos.

Precursor carbono	Catalizador	Pt (%)	Tamaño partículas Pt (nm)		Pt _{tot} ^b	
			DRX	TEM ^a	Pt (0) ^c	Pt (II) ^d
Serrín	Pt/CSER-4Ni-900-ox	20.0	2.5	2.6 (± 0.5)	71.1-74.4 (74.5)	72.5-75.8 (25.5)
	Pt/CSER-6Ni-1000-ox	19.9	2.7	2.7 (± 0.5)	71.2-74.4 (82.7)	72.4-75.7 (17.3)
	Pt/CSER-4Fe-900-ox	19.3	2.3	2.7 (± 0.4)	71.1-74.4 (77.0)	72.5-75.8 (23.0)
	Pt/CSER-6Fe-1000-ox	20.8	2.7	2.9 (± 0.5)	71.2-74.4 (79.9)	72.5-75.8 (20.1)
Almidón	Pt/CA-1Ni-900-ox	21.1	2.5	2.8 (± 0.5)	71.1-74.4 (71.0)	72.5-75.8 (29.0)
	Pt/CA-2Ni-1000-ox	20.1	2.4	3.0 (± 0.6)	71.2-74.4	--
	Pt/CA-2Fe-1000-ox	20.7	2.9	2.9 (± 0.5)	71.2-74.4	--
	Pt/CS-1Ni-900-ox	21.0	2.4	2.8 (± 0.5)	71.1-74.4 (78.1)	72.5-75.8 (21.9)
Sacarosa	Pt/CG-1Ni-900-ox	21.1	2.3	2.5 (± 0.5)	71.1-74.4 (77.2)	72.5-75.8 (22.8)
	Pt/CG-1Fe-900-ox	21.1	3.0	2.6 (± 0.6)	71.1-74.4 (82.9)	72.5-75.8 (17.1)
	Pt/GCo-900-ox	21.6	2.9	3.2 (± 0.6)	71.1-74.4 (75.6)	72.4-75.7 (24.4)
	Pt/GCo-1000-ox	19.3	2.4	2.7 (± 0.6)	71.2-74.5 (74.3)	72.4-75.7 (25.7)
Gluconato de Co (II)	Pt/GCo-1000-ox	20.0	2.6	2.8 (± 0.5)	71.2-74.5 (71.5)	72.7-76.0 (28.5)
	Pt/GFe-900-ox	20.5	2.2	2.6 (± 0.5)	71.2-74.5 (77.4)	72.4-75.7 (22.6)
	Pt/GFe-1000-ox	20.6	2.6	2.5 (± 0.5)	71.0-74.3 (72.2)	72.4-75.7 (27.8)
	Pt/GFe-1000-ox	20.1	2.6	2.8 (± 0.5)	71.1-74.4 (68.1)	72.4-75.7 (31.9)
Glucosa	Pt/CGH-ox	20.2	2.8	3.0 (± 0.5)	71.2-74.4	--
	Pt/CSH-ox	20.8	3.2	3.3 (± 0.7)	71.2-74.4	--
	Pt/CAH-ox	20.6	3.0	3.2 (± 0.7)	71.2-74.4	--
	Pt/Vulcan	20.9	2.2	2.6 (± 0.5)	71.2-74.5 (70)	72.5-75.8 (30)

^a Tamaño medio de partícula de Pt. Entre paréntesis se indica la desviación estándar^b Nivel 4f del Pt^c Pt metálico^d Estado de oxidación (II) del Pt

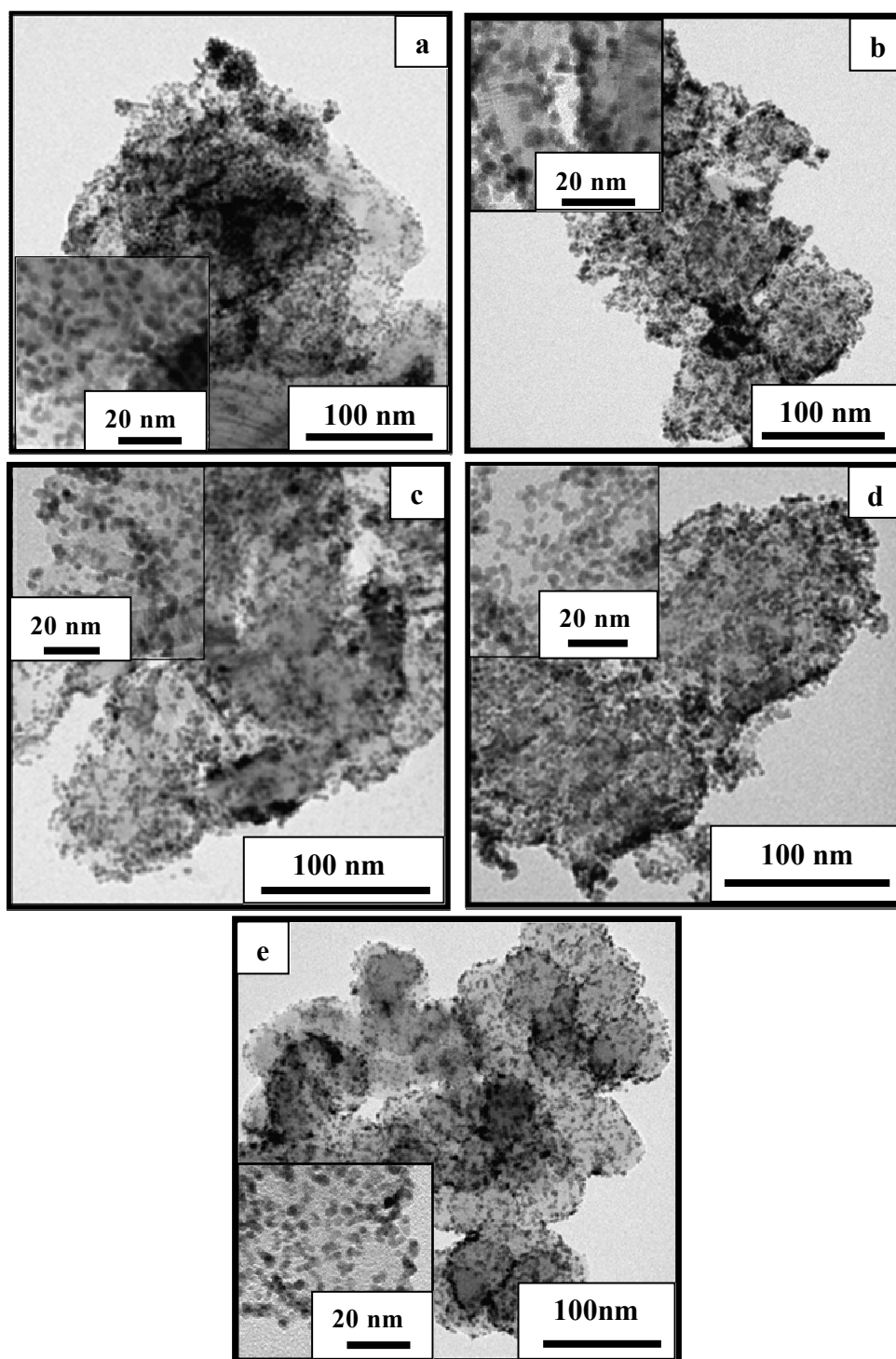


Figura 6.5. Imágenes de TEM de Pt/CSER-6Fe-1000-ox (a), Pt/CSH-ox (b), Pt/CGH-ox (c), Pt/CAH-ox (d) y Pt/Vulcan (e).

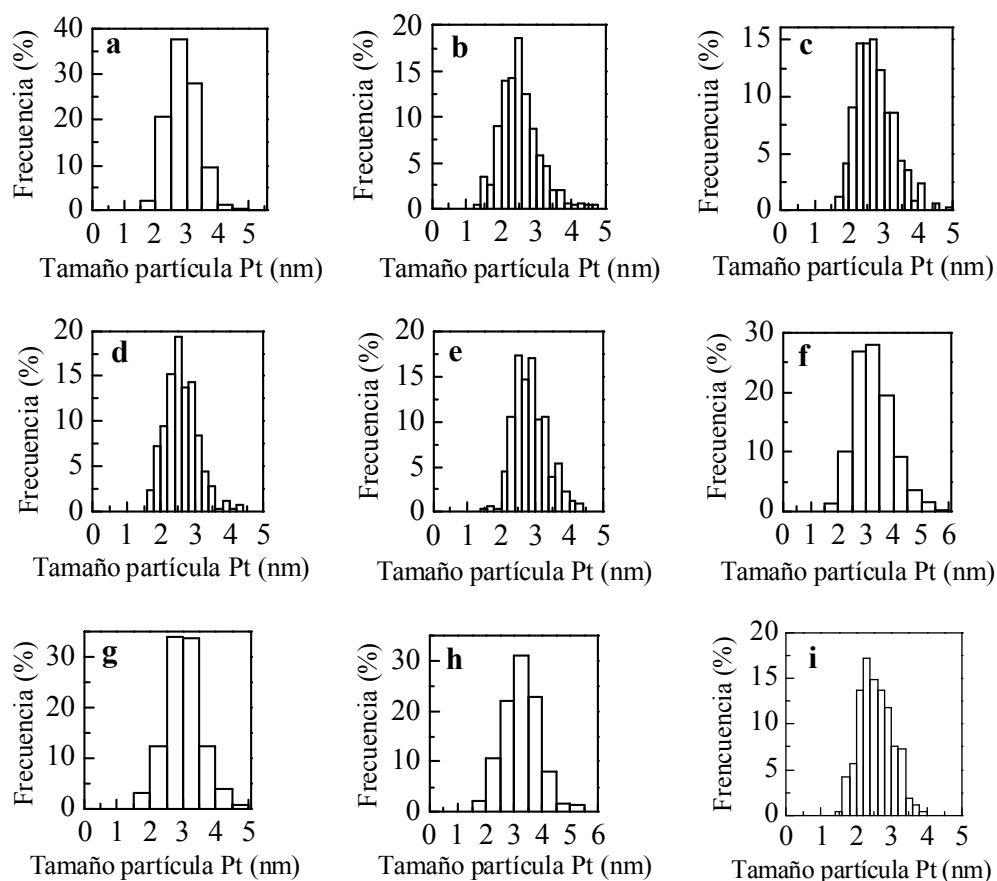


Figura 6.6. Histogramas de las distribuciones de tamaños de las nanopartículas de Pt en los catalizadores Pt/CA-2Fe-1000-ox (a), Pt/CG-1Ni-900-ox (b), Pt/CS-1Ni-900 (c), Pt/CSER-4Ni-900-ox (d), Pt/CSER-6Fe-1000-ox (e), Pt/CSH-ox (f), Pt/CGH-ox (g), Pt/CAH-ox (h) y Pt/Vulcan (f).

En las Figuras 6.7a y 6.7c se muestran imágenes de TEM de los catalizadores de Pt soportados sobre soportes carbonosos oxidados y no tratados térmicamente (Pt/GCo-1000-ox y Pt/GFe-1000-ox). En este caso, no se logra un recubrimiento tan uniforme del soporte, tendiendo las partículas de Pt a agruparse en forma de racimos y ristras. Esta agregación se refleja en un ligero aumento del tamaño de partícula de Pt (Tabla 6.1) y en un desplazamiento de la distribución de tamaños de partícula hacia mayores tamaños (Figura 6.8). Estos resultados sugieren que la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del soporte provoca la agregación de las

partículas de Pt, a pesar del empleo del PVP. Coloma y col (1994) y Guerrero-Ruiz y col. (1998) obtuvieron resultados similares. Así, Coloma y col (1994) vieron que en soportes pregrafitizados, la interacción entre el metal y el soporte disminuye en presencia de grupos superficiales oxigenados que se desorben como CO. Según estos autores, este hecho se debe a que los grupos superficiales oxigenados afectan a la deslocalización de electrones de los sitios π de los planos basales, disminuyendo su capacidad de actuar como centros de anclaje. Guerrero-Ruiz y col. (1998) observaron igualmente que la presencia de grupos oxigenados en soportes gráficos limita la interacción de las partículas con el soporte, dando lugar a una menor dispersión de las mismas.

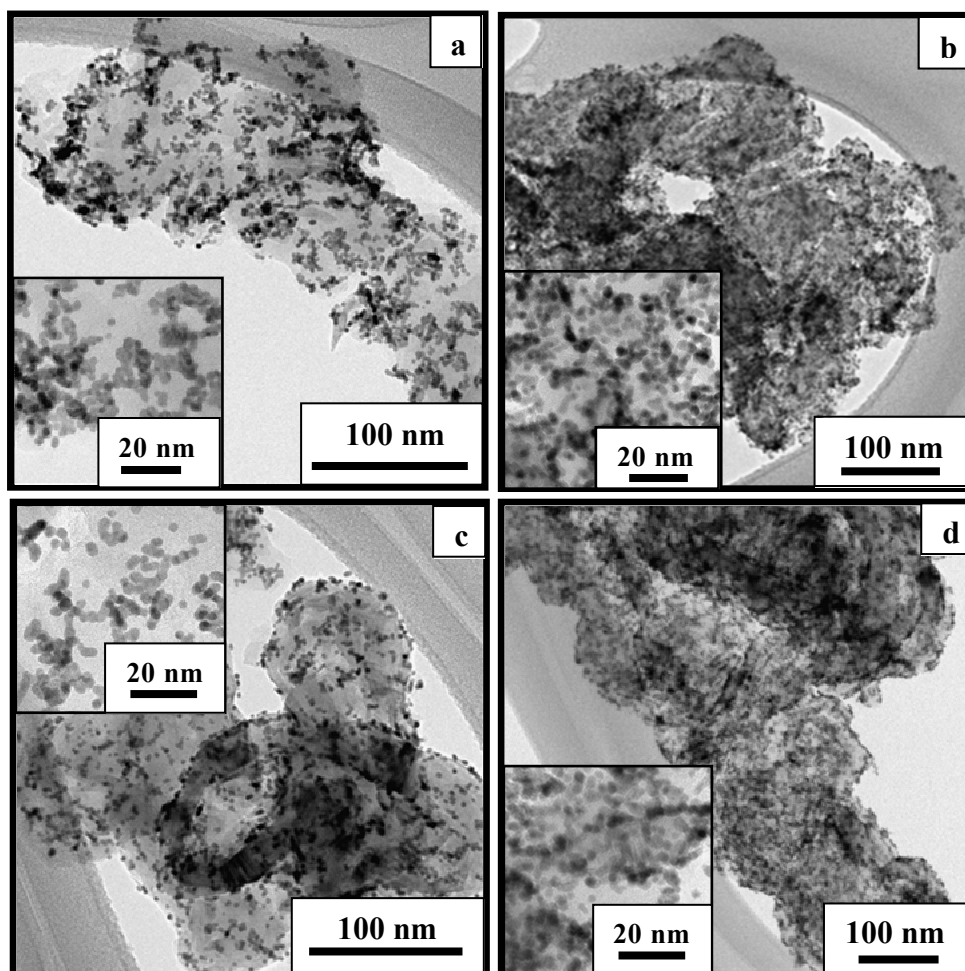


Figura 6.7. Imágenes de TEM de Pt/GCo-1000-ox (a), Pt/ GCo-1000-oxt (b), Pt/GFe-1000-ox (c) y Pt/ GFe-1000-oxt (d).

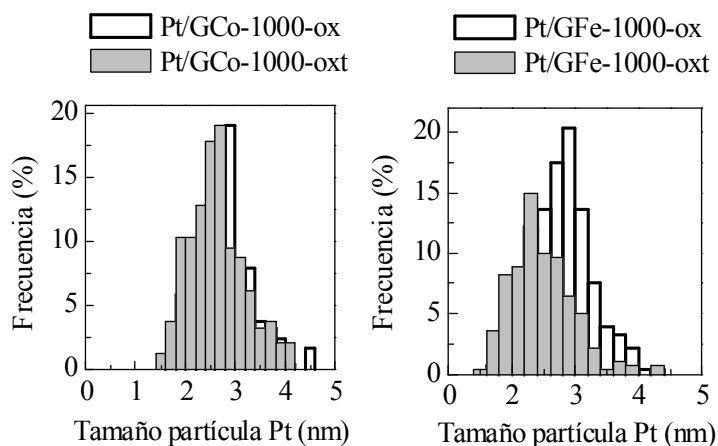


Figura 6.8. Histogramas de las distribuciones de tamaños de las nanopartículas de Pt en Pt/GCo-1000-oxT y Pt/ GCo-1000-ox (a), y Pt/GFe-1000-oxT y Pt/ GFe-1000-ox (b).

La estructura cristalina de las partículas de Pt depositadas sobre los soportes carbonosos se determinó a partir de los espectros de difracción de rayos X en el rango de $2\theta = 15 - 90^\circ$. En la Figura 6.9 se muestran los espectros de difracción de rayos X de algunos de los catalizadores preparados. En todos los catalizadores Pt/NCGs se observa un intenso pico a $2\theta \sim 26^\circ$, que corresponde a la reflexión (002) del carbono gráfico. En el caso del catalizador Pt/Vulcan, no se observa dicha reflexión dada su naturaleza amorfa. Además, aparecen picos a $2\theta = 39.7^\circ$, 46.3° , 67.4° y 81.2° , que corresponden a las reflexiones de los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura cúbica centrada en las caras del Pt (Fujiwara y col., 2002). En la Tabla 6.2 aparecen recogidos los tamaños de las nanopartículas de Pt deducidos a partir de los espectros de difracción de rayos X. Se han obtenidos tamaños de nanopartículas de Pt entre 2.2 y 3.2 nm. Estos valores son similares a los obtenidos mediante el análisis de las imágenes de TEM. Por tanto, existe un buen acuerdo entre los tamaños de partícula deducidos por TEM y los tamaños de cristal obtenidos del análisis por difracción de rayos X, si bien los tamaños de cristal suelen ser algo menores que los tamaños de partícula deducidos a partir de las imágenes de TEM.

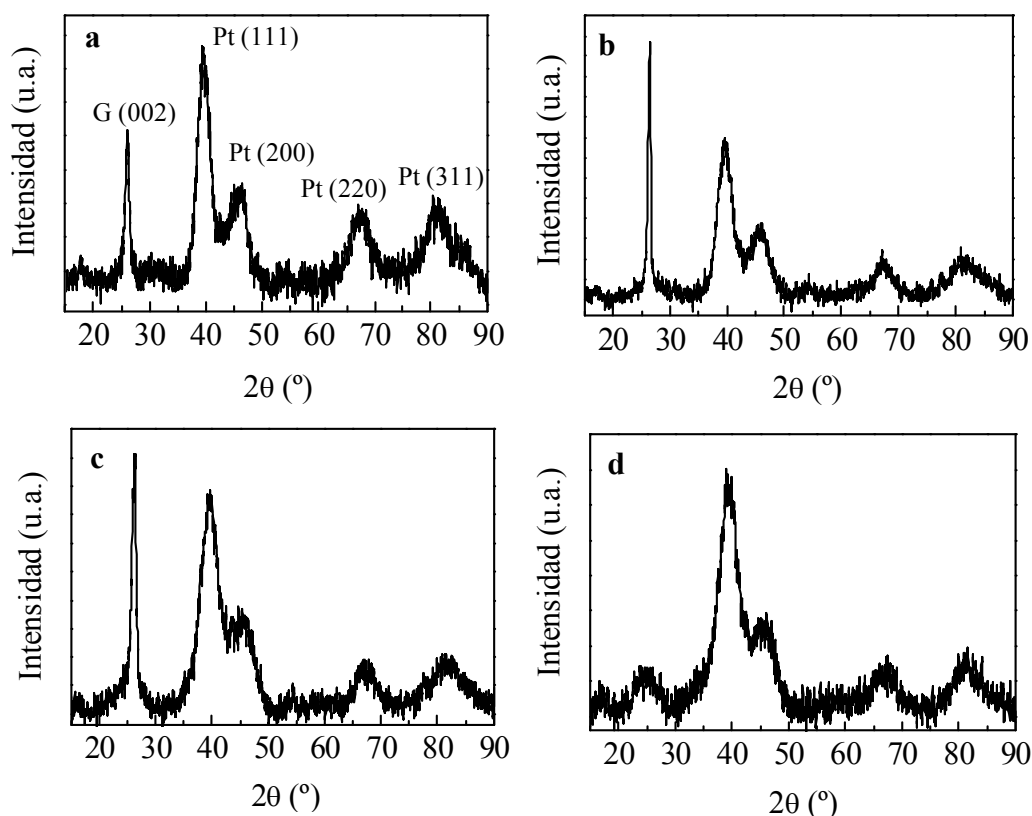


Figura 6.9. Espectros de difracción de rayos X de Pt/CSH-ox (a), Pt/CSER-6Fe-1000-ox (b), Pt/GFe-900-ox (c) y Pt/Vulcan (d).

Como se mencionó en el apartado 6.2.2.1.4, el análisis mediante XPS de los catalizadores va a permitir determinar el estado de oxidación del Pt presente en los mismos. A modo de ejemplo, en la Figura 6.10 se recogen algunos de los espectros XPS del nivel Pt 4f de los catalizadores preparados. En el caso de los catalizadores Pt/CA-2Ni-1000-ox, Pt/CA-2Fe-1000-ox, Pt/CGH, Pt/CAH y Pt/CSH, la señal del Pt 4f se compone de un doblete procedente del desdoblamiento spin-órbita de los estados $4f_{7/2}$ (71.2 eV) y $4f_{5/2}$ (74.4 eV) del Pt metálico (Tabla 6.2). Para el resto de los catalizadores, la señal del Pt 4f se compone de dos dobletes. La pareja de picos más intensos (71.0 - 71.2 y 74.3 - 74.5 eV) se debe al Pt metálico, mientras que el doblete menos intenso (72.4 - 72.7 y 75.7 - 76.0 eV) se puede asignar al estado de oxidación Pt (II)

(Hammond y Winograd, 1977; Zhang y Chang, 2003; Onoe y col., 2007; Prabhuram y col., 2007). El Pt (II) procede probablemente de la oxidación del Pt en superficie debido al contacto con el aire. Esto explica que en los catalizadores con mayor tamaño de partícula (excepto Pt/GCo-900-ox), la señal del Pt 4f presente únicamente el doblete correspondiente al Pt metálico, puesto que cuanto mayor es el tamaño de partícula de Pt, menor es el porcentaje de átomos de Pt expuestos al aire y, por tanto, menor (o nula) la proporción de Pt oxidado (Parmigiani y col., 1990; Tang y col., 2006). En este sentido, se aprecia que, en general, a menor tamaño de nanopartícula de Pt, mayor proporción de Pt (II) (Tabla 6.2). En el caso de los catalizadores cuyo soporte no se ha tratado térmicamente (presencia de grupos superficiales oxigenados) (v.g. Pt/GCo-1000-ox y Pt/GFe-1000-ox), la proporción de Pt (II) es superior a la de los catalizadores cuyo soporte se ha tratado térmicamente (v.g. Pt/GCo-1000-oxt y Pt/GFe-1000-oxt). De hecho, Pt/GCo-1000-ox y Pt/GFe-1000-ox son los catalizadores que presentan mayor proporción de Pt (II). Este hecho sugiere que, en este caso, la oxidación del Pt puede haberse producido también por los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbono. No obstante, la altura relativa de los dobletes de Pt (0) y Pt (II) pone de relieve que la especie predominante en todos los catalizadores es el Pt metálico. En este sentido, la deconvolución del espectro establece la proporción de Pt (0):Pt (II) entre $\sim 71:29$ y $\sim 83:17$ (ver Tabla 6.2). Por otra parte, el hecho de que los dobletes aparezcan en todos los casos a una energía de enlace algo superior a la esperada (71.1 - 74.3 y 72.4 - 75.7 eV) puede deberse a la interacción de las nanopartículas de Pt con el soporte (Wu y col., 2005; Shukla y col., 1999) o al pequeño tamaño de las nanopartículas de Pt (Roth y col., 2001).

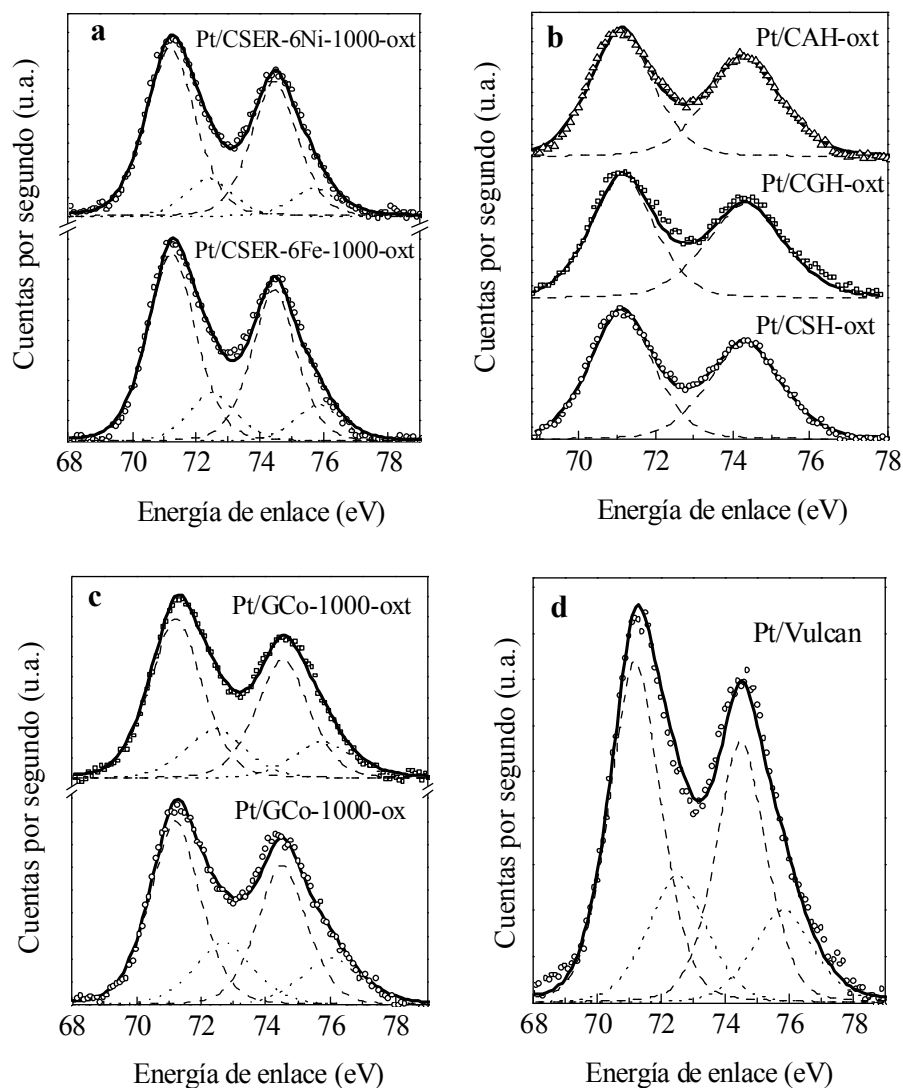


Figura 6.10. Espectros XPS de Pt/CSER-6Ni-1000-ox y Pt/CA-6Fe-1000-ox (a), Pt/CSH-ox, Pt/CGH-ox y Pt/CAH-ox (b), Pt/GCo-1000-ox y Pt/GCo-1000-ox (c), y Pt/Vulcan (d).

El contenido en Pt de los catalizadores se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA). Xing y Chen (2005) mostraron que el análisis termogravimétrico es una técnica sencilla que permite obtener de una manera precisa el contenido en Pt en electrocatalizadores Pt/Carbono. Al tratar térmicamente en aire los catalizadores, se produce la oxidación y combustión de los soportes carbonosos,

quedando un residuo final compuesto exclusivamente por PtO. De este modo, se obtuvieron contenidos en Pt entre el 19.3 y 21.6 % en peso (Tabla 6.2), valores cercanos al teórico (20 %). Las curvas de TGA (Figura 6.11) revelan, además, el carácter grafitico de las NCGs frente al Vulcan XC-72R, lo que se manifiesta en un aumento de la temperatura a la que se produce la oxidación del carbono. Así, en el caso del catalizador Pt/Vulcan, la oxidación tiene lugar a una temperatura $\sim 100^\circ\text{C}$ inferior a la de los catalizadores Pt/NCGs. La mayor resistencia a la oxidación de las NCGs frente al Vulcan es importante debido a que demuestra que, en un ambiente oxidante, las NCGs son más estables. Este hecho es de gran interés práctico dado que la corrosión del soporte (carbono) puede conducir a una reducción considerable de la vida del catalizador (Knights y col., 2004; Stevens y Dahn, 2005).

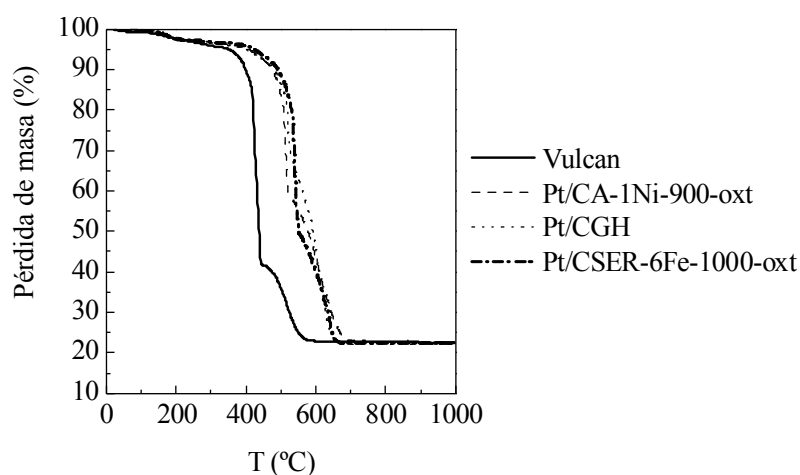


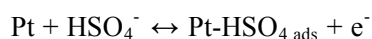
Figura 6.11. Análisis termogravimétrico de los catalizadores de Pt soportados sobre carbono grafitico y Vulcan XC-72R (Atmósfera: aire; velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

En la Figura 6.11 se puede apreciar, así mismo, que en el tramo final de la curva de pérdida de masa, existe un cambio en la velocidad de oxidación de los catalizadores. Este hecho puede deberse a que en ese tramo se superponen dos procesos contrapuestos: i) pérdida de masa como consecuencia de la oxidación del carbono y ii) ganancia de masa como consecuencia de la oxidación del Pt a PtO. Este hecho ya ha sido constatado por otros autores (Chiang y col, 2001; Chen y Xing, 2005).

6.3.2. Actividad catalítica de los catalizadores de Pt soportados sobre nanoestructuras de carbono gráfico

6.3.2.1. Área superficial electroactiva (ASE)

Uno de los factores más importantes a tener en cuenta a la hora de evaluar el funcionamiento de las pilas de combustible es el área superficial electroactiva (ASE) del catalizador, es decir, la superficie del catalizador que participa realmente en la reacción electroquímica. Tal y como se indicó en la sección 6.2.3.2.1, dicha superficie se determinó mediante voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5 M. Los voltamogramas estabilizados de diferentes catalizadores Pt/NCGs y del Pt/Vulcan se representan en la Figura 6.12, y los valores de ASE se recogen en la Tabla 6.3. Las curvas presentan la forma típica de un Pt policristalino. Así, en la región de potencial de 0.06 a 0.4 V vs ERH aparecen muy bien definidos los picos voltamétricos de adsorción y desorción de hidrógeno y aniones sobre las diferentes facetas del Pt, especialmente en el caso de Pt/CGH-oxt, Pt/CG-1Ni-900-oxt, Pt/CA-2Ni-1000-oxt, Pt/GCo-1000-oxt, Pt/GCo-1000-ox, Pt/GFe-1000-oxt y Pt/GFe-1000-ox. El primer máximo en esta zona de potenciales, es decir, el que aparece a potenciales menos positivos, corresponde a las facetas (110) del Pt, mientras que el segundo corresponde a las facetas (100) (Yamamoto y col., 1979). Este segundo pico es una meseta en todos los catalizadores excepto en los anteriormente mencionados, en los que se divide en dos picos, como se muestra en la ampliación de la Figura 6.12b. Esto sugiere que las nanopartículas de Pt de estos catalizadores presentan diferente estructura superficial. Las reacciones que tienen lugar en ese tramo de potencial son:



Para potenciales entre 0.8 y 1.2 V vs ERH se produce la oxidación de la superficie del Pt en el barrido anódico. La reducción de dichos óxidos tiene lugar en el barrido catódico a ~ 0.8 V. Las reacciones que se producen en este tramo de potencial son:

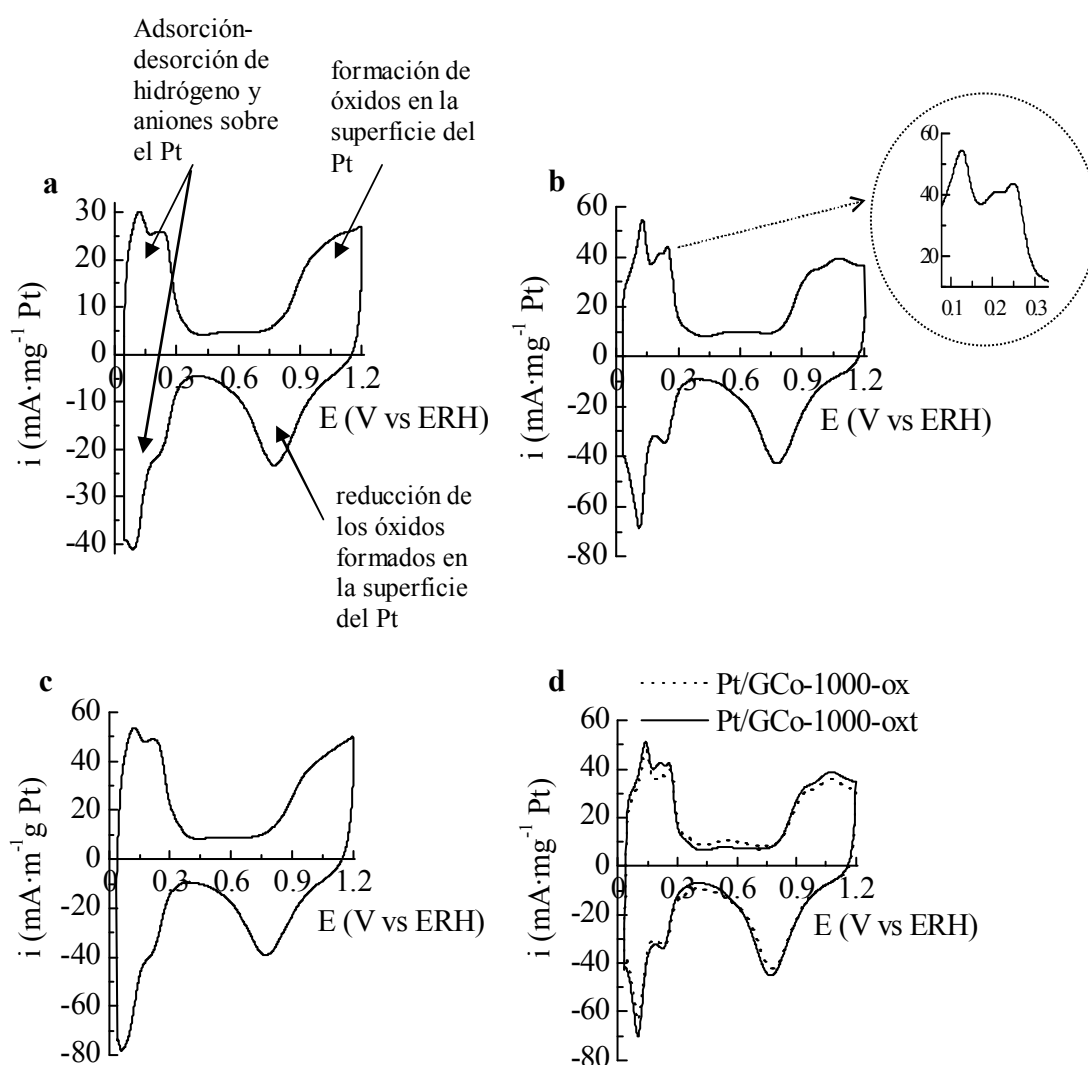
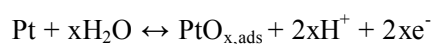


Figura 6.12. Voltamogramas en H_2SO_4 0.5 M de Pt/CSER-6Fe-1000-oxt (a), Pt/GGH-oxt (b), Pt/CG-1Fe-900-oxt (c), y Pt/GFe-1000-ox y Pt/GFe-1000-oxt (d). En la Figura (b) se muestra una ampliación de la región de adsorción/desorción de hidrógeno y aniones.

Tabla 6.3. Propiedades electroquímicas de los catalizadores de Pt soportados sobre diferentes soportes carbonosos.

Precursor de carbono	Catalizador	ASE (m ² ·g ⁻¹ Pt)	Área geométrica útil de Pt (%)
Serrín	Pt/CSER-4Ni-900-ox	93.4	87
	Pt/CSER-6Ni-1000-ox	80.2	77
	Pt/CSER-4Fe-900-ox	88.9	86
	Pt/CSER-6Fe-1000-ox	65.6	68
Almidón	Pt/CA-1Ni-900-ox	69.8	70
	Pt/CA-2Ni-1000-ox	85.7	92
	Pt/CA-2Fe-1000-ox	92.1	95
Sacarosa	Pt/CS-1Ni-900-ox	82.7	83
Glucosa	Pt/CG-1Ni-900-ox	80.0	71
	Pt/CG-1Fe-900-ox	94.8	88
Gluconato Co (II)	Pt/GCo-900-ox	64.9	74
	Pt/GCo-1000-ox	80.3	77
	Pt/GCo-1000-ox	69.0	69
Gluconato Fe (II)	Pt/GFe-900-ox	89.6	83
	Pt/GFe-1000-ox	73.3	65
	Pt/GFe-1000-ox	71.1	71
Glucosa	Pt/CGH-ox	85.0	91
Sacarosa	Pt/CSH-ox	67.2	79
Almidón	Pt/CAH-ox	82.6	94
Referencia	Pt/Vulcan	73.6	68

La mayoría de los catalizadores Pt/NCGs poseen valores del ASE superiores al catalizador preparado con Vulcan XC-72R (Pt/Vulcan). El hecho de que algunos Pt/NCGs presenten un valor del ASE inferior al Pt/Vulcan se debe probablemente al mayor tamaño de las nanopartículas de Pt (≥ 2.8 nm). Así mismo, las distribuciones de tamaños de partícula de Pt en esos catalizadores se encuentran ligeramente desplazadas hacia mayores tamaños de partícula (ver Figura 6.6). Los valores obtenidos para el parámetro ASE indican que, en general, se ha logrado una buena dispersión y un alto grado de utilización de las nanopartículas de Pt sobre las nanoestructuras de carbono gráfico, a pesar de que estos materiales poseen una menor área superficial que el Vulcan XC-72R. De hecho, si se determina el área superficial geométrica de Pt a partir del tamaño estimado por TEM (Área superficial geométrica de Pt: $S_{Pt} = 6000/(\rho \cdot d)$, donde

$\rho = 21.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ es la densidad del Pt metal y d es el tamaño de partícula de Pt en nm estimado por TEM) y se evalúa la proporción de ese área geométrica que es electroquímicamente activa, se obtiene que la mayor parte del Pt depositado en las NCGs es electroquímicamente activo (ver Tabla 6.3). Así, para los catalizadores Pt/NCGs, entre el 70 y el 95 % del área superficial geométrica de Pt es electroquímicamente activa, mientras que para el Pt/Vulcan sólo es el 68 %. Esto se debe probablemente a que las nanopartículas de Pt depositadas en las NCGs son más fácilmente accesibles que las depositadas sobre el Vulcan XC-72R. Así, las NCGs carecen prácticamente de porosidad confinada, como se explicó en los Capítulos 4 y 5, de modo que las nanopartículas de Pt se encuentran depositadas sobre la superficie externa de las mismas. Una excepción la constituye Pt/CSER-6Fe-1000-ox, que presenta una utilización del 68 %. Ello se debe probablemente a la aglomeración de las partículas de Pt observada por TEM (Figura 6.5a).

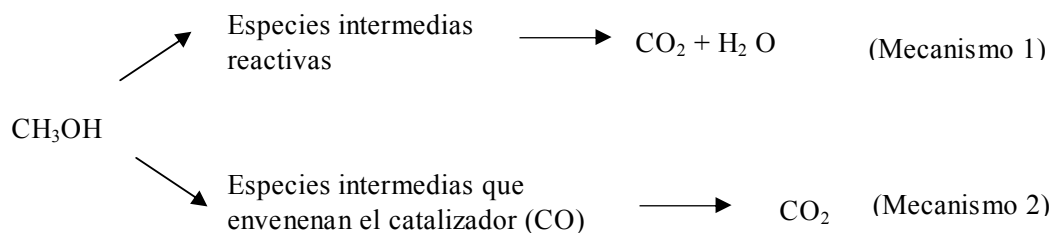
Es importante destacar que los catalizadores Pt/GCNs presentan valores del ASE superiores a los de muchos electrocatalizadores de Pt soportados sobre materiales de carbono que se pueden encontrar en la bibliografía. Así, los catalizadores sintetizados por Fournier y col. (1997), consistentes en Pt soportado sobre un grafito (KS6, $20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y sobre Vulcan XC-72R ($254 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), poseen un ASE de 37 y $51 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Pt, respectivamente (20 % peso Pt). Además, estos autores obtuvieron un ASE = $57 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Pt para el catalizador comercial E-TEK20 (20 % peso Pt). Pérez y col. (1998) prepararon un catalizador de Pt sobre Vulcan XC-72, obteniendo un ASE = $58 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Pt (20 % peso Pt, tamaño partícula Pt = 2.8 nm). Más tarde, Liu y col. (2002) emplearon como soporte esferas de mesofase gráficas tratadas térmicamente a 750°C en aire durante 2 h, y obtuvieron un catalizador de Pt con ASE = $43 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Pt (16.4 % peso Pt, tamaño partícula Pt = 3.7 nm). Por su parte, Marie y col. (2004) utilizaron como soportes aerogeles de carbono con diferentes tratamientos superficiales ($1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y dos negros de carbono, Vulcan XC-72 ($200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y BP2000 ($\sim 1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). En todos los casos se alcanzaron valores de ASE $< 25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Pt. Más recientemente, Xu y col. (2006) soportaron Pt sobre fullerenos y Vulcan XC-72, de modo que obtuvieron valores de ASE de 43 y $33 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente (tamaño partícula Pt = 3 y 4.1 nm, respectivamente). Tang y col. (2006)

obtuvieron $ASE < 21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$ (20 % peso Pt) con Vulcan XC-72 como soporte. Joo y col. (2006) utilizaron carbonos mesoporosos ordenados ($880 - 1150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) como soportes, lo que les condujo a valores de ASE de $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$ (tamaño partícula Pt = 2.5 nm) y $66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$ (tamaño partícula Pt = 2.7 nm), frente a un valor de $42.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$ para el catalizador comercial HiSpec 9100 (tamaño partícula Pt = 2.8 nm). En este caso, el contenido en Pt de los catalizadores es del 60 % en peso de Pt. En cuanto al empleo de nanotubos de carbono como soportes de catalizadores de Pt, Liu y col. (2007) lograron valores de $ASE \approx 65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$ con nanotubos de carbono monocapa (20 % peso Pt), mientras que Xing (2004) obtuvo valores de $ASE \approx 57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$ con nanotubos de carbono multicapa (20 % peso Pt, tamaño partícula Pt = 3.6 nm). En todas las citas anteriormente mencionadas se empleó H_2SO_4 0.5 – 1 M como electrolito, excepto en Tang y col. (2006) y Joo y col. (2006), que utilizaron como electrolito HClO_4 0.1 y 0.5 M respectivamente.

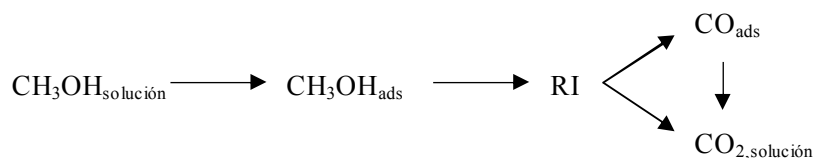
En cuanto a la influencia de los grupos oxigenados del soporte en el ASE, se puede observar que Pt/GCo-1000-ox y Pt/GCo-1000-ox poseen valores similares del ASE, si bien ésta es algo superior en la muestra tratada térmicamente (con una pequeña proporción de grupos oxigenados) (Tabla 6.3). Además, la utilización de Pt es también mayor en el caso de la muestra carente de grupos superficiales oxigenados. Un comportamiento similar se observa para Pt/GFe-1000-ox y Pt/GFe-1000-ox. Antonucci y col. (1994) encontraron también un descenso del área superficial electroactiva con el aumento de grupos superficiales oxigenados del soporte. En nuestro caso, el menor valor del ASE y la menor utilización de las nanopartículas de Pt se debe probablemente al mayor tamaño de las mismas, así como a su agrupación en ristras o racimos.

6.3.2.2. Electrooxidación de metanol

La oxidación de metanol sobre electrodos de Pt en medio ácido puede seguir dos mecanismos diferentes, si bien el segundo es el predominante (Attard y col., 1983):

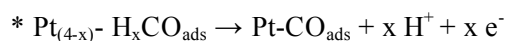
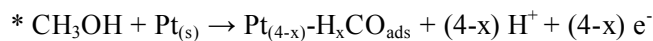


Según diversos estudios (espectroscopía de IR, espectrometría de masas y medidas de carga), las especies intermedias reactivas (RI), procedentes de la deshidrogenación del metanol adsorbido irreversiblemente, tienen la estequiometría $\text{H}_x:\text{C}:\text{O}$ ($x \leq 3$) (Iwasita y Nart, 1991; Lopes y col., 1993; Xia y col., 1996; Housmans y col., 2006). Dichas especies pueden oxidarse tanto a CO como a CO_2 . De este modo, el proceso de electrooxidación de metanol se puede representar según (Sriramulu y col., 1999):

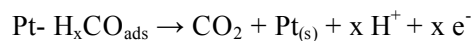
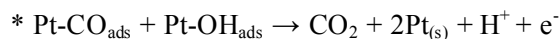
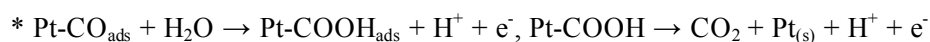
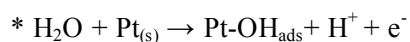


Las posibles reacciones involucradas en el anterior esquema son:

- Generación de CO a partir de la deshidrogenación del metanol:



- Generación de CO_2 a partir de RI y/o CO:



En el caso del empleo de Pt como catalizador, las reacciones predominantes son las marcadas con *.

6.3.2.2.1. Experimentos de voltametría cíclica

Los voltamogramas estabilizados de los Pt/NCGs y Pt/Vulcan en una solución 0.1 M de CH₃OH en H₂SO₄ 0.5 M presentan la forma típica de la electrooxidación de metanol sobre catalizadores de Pt (Figura 6.13). Así, en el barrido anódico se observa la inhibición de la adsorción de hidrógeno para potenciales < 0.3 V como consecuencia del bloqueo de la superficie del platino por especies adsorbidas procedentes de la adsorción disociativa del metanol; posteriormente, para potenciales > 0.4 V se produce un aumento de la corriente como consecuencia de la electrooxidación de las especies adsorbidas y del metanol en disolución, alcanzándose una corriente máxima de electrooxidación de metanol a 0.77 - 0.85 V (Tabla 6.4). Este valor de potencial (V_f) al que se registra la máxima corriente es similar al de otros electrocatalizadores de Pt sobre materiales de carbono presentes en la bibliografía (Jusys y Behm, 2001; Sen y Gökagaç, 2007; Tang y col., 2006). Puede observarse en las gráficas mostradas en la Figura 6.13 que el pico de electrooxidación de metanol en realidad se compone de dos picos superpuestos. Esto se detalla en las ampliaciones mostradas en las Figuras 6.13b y 6.13d. Posteriormente, para potenciales > 0.8 V, se produce una disminución de la corriente como consecuencia de la oxidación de la superficie del Pt y por el agotamiento del metanol en las proximidades del electrodo debido a la elevada velocidad de reacción. Por su parte, en el barrido catódico aparece un único pico anódico a ~ 0.7 V; este pico se debe a la re-oxidación del metanol como consecuencia de la reducción de los óxidos presentes en la superficie del Pt.

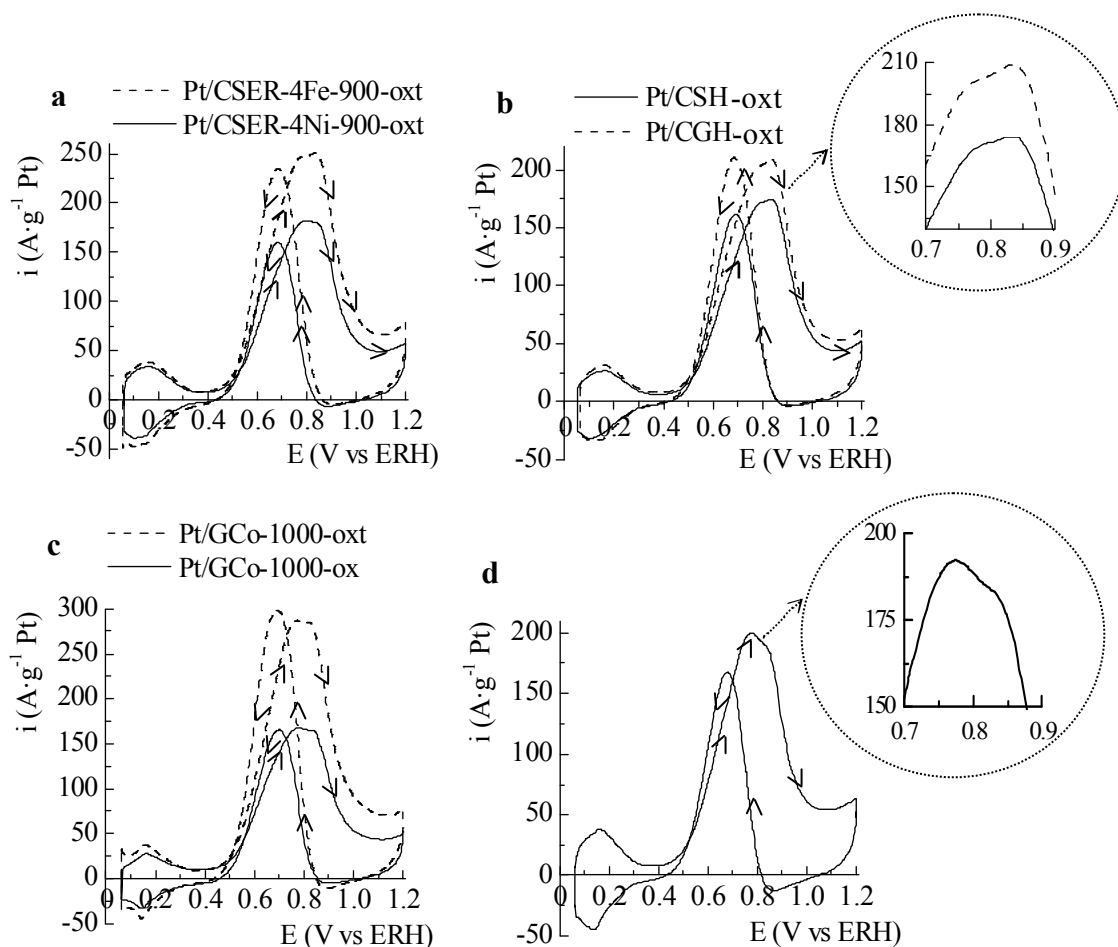


Figura 6.13. Voltamogramas en solución 0.1 M de CH_3OH en H_2SO_4 0.5 M de Pt/CSER-4Ni-900-oxt y Pt/CSER-4Fe-900-oxt (a), Pt/CSH-oxt y Pt/GCH-oxt (b), Pt/GCo-1000-ox y Pt/GCo-1000-ox (c), y Pt/Vulcan (d). Las ampliaciones de las Figuras (c) y (d) corresponden al pico de electrooxidación de metanol durante el barrido anódico.

En la Tabla 6.4 se recogen los valores de actividad catalítica obtenidos para la electrooxidación de metanol sobre los diferentes catalizadores sintetizados. Dicha actividad electrocatalítica, evaluada como la corriente por gramo de Pt en el máximo del pico anódico durante el barrido positivo (restando la corriente de la doble capa eléctrica), I_f , es comparable o superior a los valores recogidos en la bibliografía para catalizadores de Pt sobre materiales de carbono. Así, Liu y col. (2004) lograron valores de $I_f \leq 275 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1} \text{Pt}$ sobre catalizadores Pt/Vulcan XC-72 (contenido en Pt = 20 % peso) en

una solución 2 M de CH_3OH en H_2SO_4 1 M. Más tarde, Mu y col. (2005) utilizaron Pt soportado sobre nanotubos de carbono multicapa (20 % peso Pt) y un catalizador comercial E-TEK (20 % peso Pt) y registraron valores de $I_f \approx 145$ y $90 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$ respectivamente en electrolito 2 M $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M. Posteriormente, Kim y Mitani (2006) tan sólo alcanzaron valores de $I_f \leq 140 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$ para catalizadores Pt/MWCNTs (nanotubos de carbono multicapa) (contenido en Pt = 40 % peso) en una solución 2 M de CH_3OH en H_2SO_4 0.5 M. Finalmente, Sen y Gökagaç (2007) obtuvieron valores de $I_f \leq 250 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$ para catalizadores Pt/Vulcan XC-72 (contenido en Pt ≤ 5 % peso) en una solución 0.5 M de CH_3OH en HClO_4 0.1 M. Es interesante resaltar que en los trabajos mencionados se utilizó una disolución de metanol más concentrada que la empleada en este trabajo, lo que conduce a mayores valores de corriente. Además, algunos autores utilizaron como electrolito HClO_4 , que también da lugar a mayores valores de corriente (Herrero y col., 1994).

Tabla 6.4. Actividad catalítica en la electrooxidación de metanol de los catalizadores de Pt soportados sobre diferentes soportes carbonosos.

Precursor de carbono	Catalizador	I_f ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$) ^a	V_f (V)	I_c ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$)
Serrín	Pt/CSER-4Ni-900-ox	174	0.80	83
	Pt/CSER-6Ni-1000-ox	248	0.80	--
	Pt/CSER-4Fe-900-ox	242	0.80	--
	Pt/CSER-6Fe-1000-ox	162	0.80	101
Sacáridos	Pt/CA-2Fe-1000-ox	186	0.83	137
	Pt/CS-1Ni-900-ox	182	0.79	147
	Pt/CG-1Fe-900-ox	195	0.85	156
Gluconato de Co (II)	Pt/GCo-900-ox	159	0.77	87
	Pt/GCo-1000-ox	278	0.77	245
	Pt/GCo-1000-ox	158	0.78	81
Gluconato de Fe (II)	Pt/GFe-900-ox	185	0.79	68
	Pt/CGH-ox	201	0.84	87
Sacáridos	Pt/CSH-ox	168	0.83	129
	Pt/CAH-ox	178	0.79	98
Referencia	Pt/Vulcan	192	0.77	93

^a Intensidad de corriente de oxidación de metanol en el máximo del pico anódico durante el barrido positivo (restando la corriente de la doble capa eléctrica)

^b Potencial al que se registra la máxima intensidad de corriente en el barrido positivo.

^c Intensidad de corriente de oxidación de metanol, medida a los 5 s de haber aplicado el salto de potencial.

En principio, una mayor área superficial electroactiva debería corresponderse con una mayor actividad electrocatalítica en la oxidación de metanol, puesto que hay disponible una mayor área de Pt para catalizar la reacción. Sin embargo, en nuestro caso no ha sido posible establecer una clara correlación entre ambos parámetros. Así, el catalizador Pt/CSER-4Ni-900-ox, con un valor del ASE = $93.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$, posee una actividad electrocatalítica de $174 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$, mientras que Pt/CSER-6Ni-1000-ox, con ASE = $80.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$, posee una actividad electrocatalítica de $248 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$. Únicamente sería posible establecer una relación lineal entre ambos parámetros para valores de ASE < $74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$ (Figura 6.14). Esto puede deberse a una posible influencia de la estructura cristalográfica del Pt (Lamy y col., 1983; Herrero y col., 1994). No obstante, no se han encontrado diferencias apreciables entre los voltamogramas en ácido sulfúrico de los diferentes catalizadores (excepto Pt/CGH-ox, Pt/CG-1Ni-900-ox, Pt/CA-2Ni-1000-ox, Pt/GCo-1000-ox, Pt/GCo-1000-ox, Pt/GFe-1000-ox y Pt/GFe-1000-ox) (Figura 6.13) que induzcan a pensar en la existencia de diferencias estructurales en las nanopartículas de Pt. Del mismo modo, no es posible establecer una correlación entre el tamaño de partícula de Pt y la actividad electrocatalítica, si bien se observa que los catalizadores que dan mayor actividad electrocatalítica (Pt/CSER-6Ni-1000-ox, Pt/CSER-4Fe-1000-ox y Pt/GCo-1000-ox) poseen todos un tamaño de partícula de Pt de $\sim 2.7 \text{ nm}$, lo que parece sugerir que éste sería el tamaño óptimo de partícula de Pt para lograr una elevada actividad electrocatalítica.

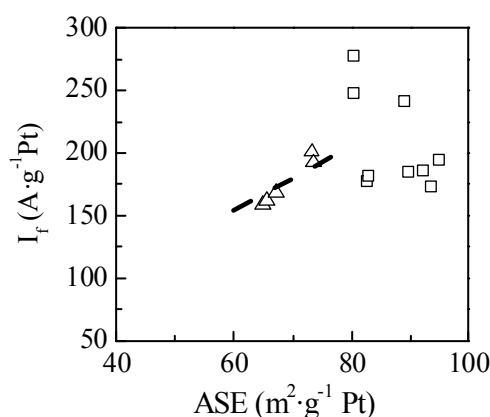


Figura 6.14. Variación de la actividad electrocatalítica en la oxidación de metanol con el área superficial electroactiva de los catalizadores de Pt soportados sobre materiales de carbono.

El catalizador Pt/Vulcan posee un valor de V_f (0.77 V) menor que los catalizadores Pt/NCGs ($V_f = 0.77 - 0.85$ V). Eso sugiere que la oxidación de metanol se encuentra más favorecida sobre el Pt/Vulcan que en los Pt/NCGs. Sin embargo, Pt/Vulcan presenta un valor de I_f intermedio entre los Pt/NCGs. De hecho, el catalizador que ha proporcionado mejores resultados en la oxidación de metanol es el Pt/GCo-1000-ox, con $V_f = 0.77$ V e $I_f = 278 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$. En general y como puede observarse en la Tabla 6.4, los electrocatalizadores Pt/NCGs presentan actividades catalíticas para la electrooxidación de metanol que resultan bastantes similares a la medida sobre el Pt/Vulcan, aunque en ciertos casos, como el mencionado anteriormente, estas actividades pueden superar la obtenida con el material de referencia.

En cuanto al efecto de los grupos superficiales oxigenados del soporte sobre la actividad electrocatalítica de los catalizadores, se ha observado que, en el caso de un catalizador cuyo soporte ha sido tratado térmicamente (apenas posee grupos funcionales) (v.g. Pt/GCo-1000-ox), éste posee una actividad catalítica en la oxidación de metanol muy superior a la del catalizador depositado sobre un soporte no tratado térmicamente (v.g. Pt/GCo-1000-ox). Este resultado podría estar relacionado con el hecho de que Pt/GCo-1000-ox posee una menor ASE que Pt/GCo-1000-ox, si bien, como se comentó con anterioridad, no es posible establecer una correlación entre el valor del ASE y la actividad electrocatalítica.

6.3.2.2.2. Experimentos de cronoamperometría

El programa de salto de potencial utilizado en los experimentos cronoamperométricos aparece representado en la Figura 6.15. Inicialmente, se mantuvo el electrodo a 0.2 V (E_i) durante 50 s y, después, se aplicó un salto hasta un valor de potencial entre 0.6 y 0.85 V (E_f), potencial que se mantuvo durante 50 s, y durante este tiempo se registró la corriente generada por la oxidación de metanol. En la Figura 6.16 aparecen reflejadas las curvas $i-t$ de algunos de los catalizadores Pt/GCNs, obtenidas en el salto a 0.8 V. Al comienzo del salto, se observa un aumento repentino de la corriente como consecuencia de la

formación de la doble capa y de la oxidación del metanol. Posteriormente, para tiempos cortos, la corriente comienza a disminuir como consecuencia del envenenamiento de la superficie del Pt con el CO generado por la oxidación del metanol (descenso que será más acusado a menores potenciales) y por problemas difusionales (efecto predominante a mayores potenciales). Para tiempos más largos, el descenso de la corriente se debe fundamentalmente a problemas difusionales del metanol hacia la superficie del electrodo.

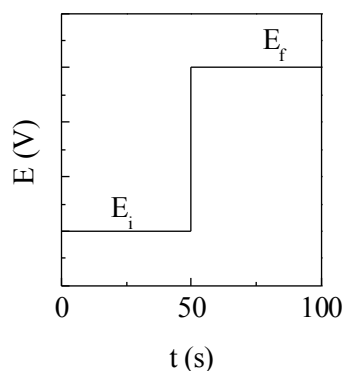


Figura 6.15. Programa de salto de potencial empleado en los experimentos cronoamperométricos. $E_i = 0.2$ V en todos los experimentos y $E_f = 0.6, 0.7, 0.8$ y 0.85 V.

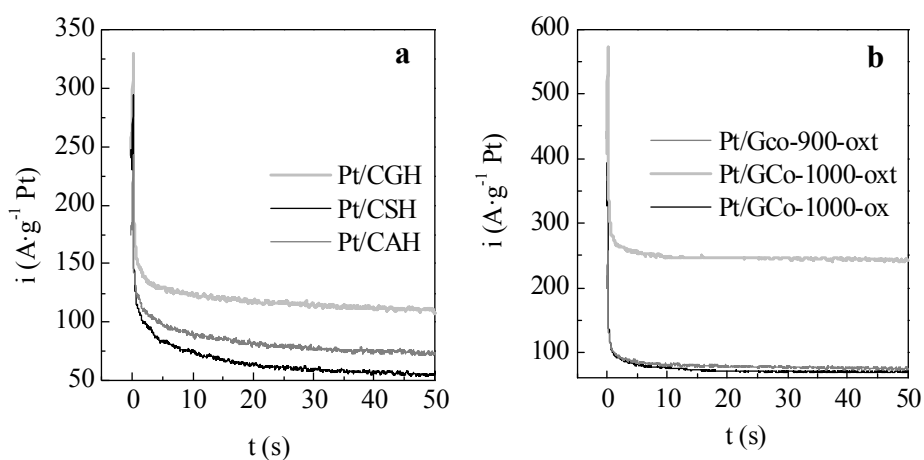


Figura 6.16. Curvas i - t (programa: $0.2 \rightarrow 0.8$ V) de catalizadores de Pt soportados sobre NCGs obtenidas a partir de sacáridos tratados hidrotérmicamente (a) y catalizadores de Pt soportados sobre NCGs obtenidas a partir de gluconato de Co (II) (b).

En la Figura 6.17 se representa el valor de la corriente de oxidación de metanol, medida a los 5 s de haber aplicado el salto de potencial, frente al potencial final empleado en los diferentes programas (ver Figura 6.15). El máximo valor de corriente de oxidación de metanol se registró a un potencial de 0.8 V en todos los catalizadores, lo que corrobora los resultados obtenidos por voltametría cíclica. Dicho valor de corriente, I_c , se indica en la Tabla 6.4. De nuevo, Pt/GCo-1000-oxt es el catalizador que ha proporcionado un valor de corriente de oxidación de metanol más elevado ($245 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$). No obstante, en algunos casos se observa cierta discrepancia entre el orden de actividad catalítica de los catalizadores según se evalúe en función de I_f (voltametría cíclica) o I_c (cronoamperometría), es decir, que no siempre los catalizadores con menor valor de I_f se corresponden con los catalizadores con menor valor de I_c (v.g. Pt/GCo-900-oxt y Pt/GFe-900-oxt). En este sentido, ha de señalarse que los resultados obtenidos por ambos métodos no son equivalentes. Mientras que en los experimentos de voltametría cíclica el potencial va cambiando con el tiempo, en los experimentos de cronoamperometría se mantiene en un valor fijo, de modo que el estado de envenenamiento de los catalizadores puede diferir. No obstante, en algunos catalizadores con valores de I_f próximos en voltametría cíclica, las diferencias encontradas entre los dos métodos pueden deberse a que el potencial al que se registra la máxima corriente en los experimentos de voltametría cíclica (V_f) no es 0.8 V. Así, por ejemplo, si comparamos el comportamiento de Pt/CA-2Fe-1000-oxt y Pt/CS-1Ni-900-oxt en voltametría cíclica, Pt/CA-2Fe-1000-oxt posee una actividad electrocatalítica de $186 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$, ligeramente mayor que la de Pt/CS-1Ni-900-oxt, $I_f = 182 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$. Sin embargo, en los experimentos cronoamperométricos ocurre lo contrario, es decir, Pt/CS-1Ni-900-oxt exhibe mayor actividad electrocatalítica ($147 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$) que Pt/CA-2Fe-1000-oxt ($137 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pt}$). En este caso, esa discrepancia podría explicarse por el diferente potencial al que se registra la corriente máxima de electrooxidación de metanol en los experimentos de voltametría cíclica. Así, mientras que la máxima corriente se registra a 0.83 V para Pt/CA-2Fe-1000-oxt, en el caso de Pt/CS-1Ni-900-oxt se registra a 0.79 V (Tabla 6.4). Por tanto, la medida realizada a 0.8 V en cronoamperometría se encuentra más cercana al potencial de máxima corriente de Pt/CS-1Ni-900-oxt que de Pt/CA-2Fe-1000-oxt. Sin embargo, en otros casos en los que la diferencia entre los valores de I_f es mayor

(v.g. Pt/GCo-900-oxt y Pt/GFe-900-oxt o en el caso de los catalizadores de Pt soportados sobre los sacáridos tratados hidrotermalmente) no es aplicable dicha explicación. En este caso, la discrepancia encontrada en el orden de actividad catalítica de los catalizadores según que ésta se evalúe en función de I_f o I_c , podría deberse al diferente estado de envenenamiento de los catalizadores. No obstante, los experimentos realizados no permiten verificar este hecho, siendo necesarios experimentos adicionales para confirmar esta hipótesis (espectroscopía de IR in-situ o adsorción de CO).

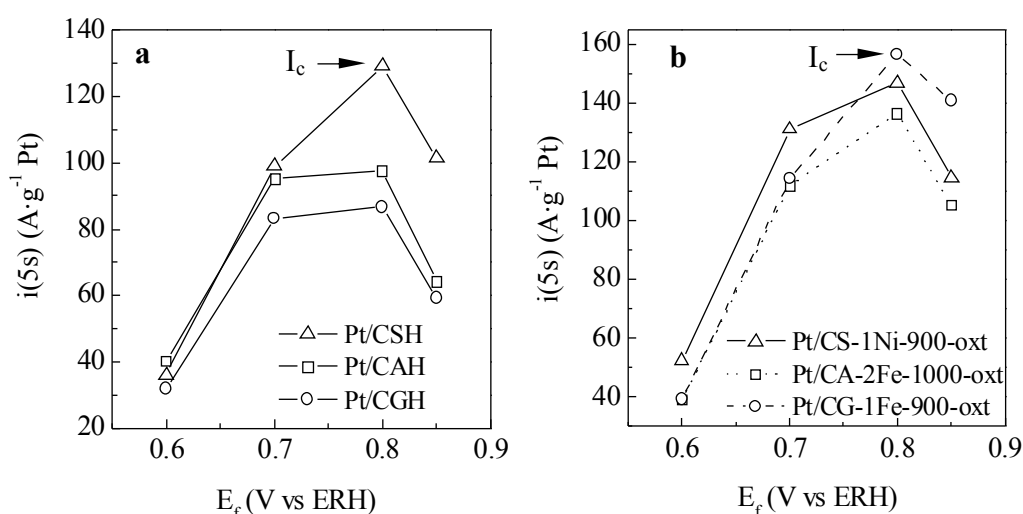


Figura 6.17. Curvas $i(5s)$ - E_f de catalizadores de Pt soportados sobre NCGs obtenidas a partir de sacáridos tratados hidrotermalmente (a) y catalizadores de Pt soportados sobre NCGs obtenidas a partir de sacáridos por vía directa (b).

6.4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones extraídas de los resultados descritos en este capítulo son:

- El método empleado para la síntesis de los catalizadores de Pt soportados sobre las nanoestructuras de carbono grafitico permite alcanzar una alta

dispersión del catalizador debido al empleo del PVP, que impide la aglomeración de las partículas de Pt.

- Las nanopartículas de Pt depositadas sobre las NCGs tienen tamaños muy pequeños (2.5 - 3.2 nm), siendo su distribución relativamente estrecha (desviación estándar $\sim 0.5 - 0.7$ nm).
- Las NCGs con un elevado grado de ordenamiento cristalino presentan una cierta aglomeración en las nanopartículas de Pt depositadas. Este hecho es consecuencia de la existencia de pocos defectos estructurales (que actúan como centros de anclaje de las nanopartículas) y/o de su pequeña área superficial.
- La presencia de grupos oxigenados en las NCGs provoca la agregación de las nanopartículas de Pt en forma de racimos y ristras, disminuyendo el grado de dispersión del catalizador. Además, la presencia de estos grupos provoca un aumento del tamaño de partícula de Pt.
- Si bien el Pt metálico es la especie predominante en los catalizadores aquí sintetizados, existe una pequeña proporción de Pt (II). En general, la proporción de Pt (II) presente es tanto mayor cuanto menor es el tamaño de partícula. Así mismo, la presencia de grupos oxigenados en el soporte incrementa la proporción de Pt (II).
- Los catalizadores Pt/GCNs poseen áreas superficiales electroactivas en el rango $65 - 95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$, las cuales son en general superiores a la del catalizador soportado sobre el material de referencia (Pt/Vulcan). Estos valores son, así mismo, superiores a los de muchos electrocatalizadores de Pt soportados sobre materiales de carbono que se pueden encontrar en la bibliografía.
- La actividad catalítica de los catalizadores Pt/GCNs en la electrooxidación de metanol es similar y, en algunos casos, superior a la del material de referencia (Pt/Vulcan). Esta actividad es así mismo comparable o superior a

los valores recogidos en la bibliografía para catalizadores de Pt sobre nanomateriales de carbono.

- La presencia de grupos oxigenados en los soportes gráfiticos disminuye la actividad electrocatalítica de los catalizadores.
- Los resultados obtenidos sugieren que un tamaño de partícula de Pt de ~ 2.7 nm sería el tamaño óptimo para lograr una elevada actividad electrocatalítica.

6.5. REFERENCIAS

Antonucci, P.L.; Alderucci, V.; Giordano, N.; Cocke, D.L.; Kim, H. *On the role of surface functional groups in Pt carbon interaction*. J. Appl. Electrochem., vol. 24, 58-65, 1995.

Chan, K-Y.; Ding, J.; Ren, J.; Cheng, S.; Tsan, K.Y. *Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells*. J. Mater. Chem., vol. 14, 505-16, 2004.

Chen, M.; Xing, Y. *Polymer-mediated synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles on carbon black*. Langmuir, vol. 21, 9334-8, 2005.

Chiang, I.W.; Brinson, B.E.; Smalley, R.E.; Margrave, J.L.; Hauge, R.H. *Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes*. J. Phys. Chem. B., vol. 105, 1157-61, 2001.

Coloma, F.; Sepúlveda-Escribano, A.; Fierro, J.L.; Rodríguez-Reinoso, F. *Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks*. Langmuir, vol. 10, 750-5, 1994.

Fournier, J.; Faubert, G.; Tilquin, J.Y.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J.P. *High-Performance, Low Pt Content Catalysts for the Electroreduction of Oxygen in Polymer-Electrolyte Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., vol. 144, 145-54, 1997.

Fujiwara, N.; Yasuda, K.; Ioroi, T.; Siroma, Z.; Miyazaki, Y. *Preparation of platinum_ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode*. Electrochim. Acta, vol. 47, 4079-84, 2002.

Gajewski, S.; Maneck, H-E.; Knoll, U.; Neubert, D.; Dörfel, I.; Mach, R.; Strauß, B.; Friedrich, J.F. *Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation*. Diam. Relat. Mater., vol. 12, 816-820, 2003.

Gloaguen, F.; Andolfatto, F.; Durand, R.; Ozil, P. *Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling*. J. Appl. Electrochem., vol. 24, 863-9, 1994.

Guerrero-Ruiz, A.; Badenes, P.; Rodríguez-Ramos, I. *Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts*. Appl. Catal. A: General, vol. 173, 313-21, 1998.

Hammond, J.S.; Winograd, N. *XPS spectroscopy study of potentiostatic and galvanostatic oxidation of Pt electrodes in H₂SO₄ and HClO₄*. J. Electroanal. Chem., vol. 78, 55-69, 1977.

Herrero, E.; Franaszczuk, K.; Wieckowski, A. *Electrochemistry of methanol at low index crystal planes of platinum: An integrated voltammetric and chronoamperometric study*. J. Phys. Chem., vol. 98, 5074-83, 1994.

Iwasita, T.; Nart, F.C. *Identification of methanol adsorbates on platinum. An in situ FT-IR study*. J. Electroanal. Chem., vol. 317, 291-8, 1991.

Jia, R-L.; Wang, C-Y.; Wang, S-M. *Effect of surface oxygen groups of the supports on platinum dispersion in Pt/C catalyst*. React. Kinec. Catal. Lett., vol. 86, 135-9, 2005.

- Joo, S.H.; Choi, S.J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles*. Nature, vol. 412, 169-72, 2001.
- Joo, S.H.; Pak, C.; You, D.J.; Lee, S-A; Lee, H.I.; Kim, J.M.; Chang, H.; Seung, D. *Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC); Effect of carbon precursors of OMC on DMFC*. Electrochim. Acta, vol. 52, 1618-26, 2006.
- Jusys, Z.; Behm, J. *Methanol oxidation on a carbon-supported Pt fuel cell catalyst - A kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry*. J. Phys. Chem. B, vol. 105, 10874-83, 2001.
- Kim, Y-T.; Mitani, T. *Surface thiolation of carbon nanotubes as supports: A promising route for the high dispersion of Pt nanoparticles for electrocatalysts*. J. Catal., vol. 238, 394-401, 2006.
- Knights, S.D.; Colbow, K.M.; St-Pierre, J.; Wilkinson, D.P. *Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC*. J. Power Sources, vol. 127, 127-34, 2004.
- Lamy, C.; Leger, J.M.; Clavilier, J.; Parsons, R. *Structural effects in electrocatalysis. A comparative study of the oxidation of CO, HCOOH y CH₃OH on single crystal Pt electrodes*. J. Electroanal. Chem., vol. 150, 71-77, 1983.
- Li, J.; Zhang, Y. *A simple purification for single-walled carbon nanotubes*. Physica E, vol. 28, 309-12, 2005.
- Liu, Y.C.; Qiu, X.P.; Huang, Y.Q.; Zhu, W.T. *Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts*. Carbon, vol. 40, 2375-80, 2002.
- Liu, Z.; Ling, X.Y.; Su, X.; Lee, J.Y. *Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for direct methanol fuel cell*. J. Phys. Chem. B, vol. 108, 8234-40, 2004.

Liu, Z.; Xing, Y.L.; Guo, B.; Hong, L.; Lee, J.Y. *Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation*. J. Power Sources, vol. 167, 272-80, 2007.

Lopes, M.I.; Fonseca, I.; Olivi, P.; Beden, B.; Hahn, F.; Léger, J.M.; Lamy, C. *Integrated electromodulated IR reflectance spectroscopy bands*. J. Electroanal. Chem., vol. 346, 415-32, 1993.

Maillard, F.; Savinova, E.R.; Stimming, U. *CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects*. J. Electroanal. Chem., vol. 599, 221-32, 2007.

Marie, J.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chatenet, M.; Pradourat, A.; Chainet, E. *Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths*. J. Non-Crystal. Sol., vol. 350, 88-96, 2004.

Mu, Y.; Liang, H.; Hu, J.; Jiang, L.; Wan, L. *Controllable Pt Nanoparticle Deposition on Carbon Nanotubes as an Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells*. J. Phys. Chem. B., vol. 109, 22212-6, 2005.

Onoe, T.; Iwamoto, S.; Inoue, M. *Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT*. Catal. Commun., vol. 8, 701-706, 2007.

Parmigiani, F.; Kay, E.; Bagus, P.S. *Anomalous oxidation of platinum clusters studied by X-ray photoelectron spectroscopy*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., vol. 50, 39-46, 1990.

Pérez, J.; Gonzalez, E.R.; Ticianelli, E.A. *Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes*. Electrochim. Acta, vol 44, 1329-39, 1998.

- Prabhuram, J.; Zhao, T.S.; Liang, Z.X.; Chen, L.R. *A simple method for the synthesis of PtRu particles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC*. *Electrochim. Acta*, vol. 52, 2649-56, 2007.
- Roth, C.; Gotees, M.; Fuess, H. *Synhtesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods*. *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, 793-8, 2001.
- Sen, F.; Gökagaç; G. *Activity of carbon-supported platinum nanoparticles toward methanol oxidation reaction: role of metal precursor and a new surfactant, tert-octanethiol*. *J. Phys. Chem. C.*, vol. 111, 1467-73, 2007.
- Shukla, A.K.; Arico, A.S.; El-Khatib, K.M.; Kim, H.; Antonucci, P.L.; Antonucci, V. *An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons*. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 137, 20-29, 1999.
- Sriramulu, S.; Jarvi, T.D.; Stuve, E.M. *Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111)*. *J. Electroanal. Chem.*, vol. 467, 132-42, 1999.
- Stevens, D.A.; Dahn, J.R. *Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells*. *Carbon*, vol. 43, 179-88, 2005.
- Tang, Y.; Lingling, Z.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Gao, Y.; Liu, C.; Xing, W.; Lu, T. *Preparation of a carbon supported Pt catalyst using an improved organic sol method and its electrocatalytic activity for methanol oxidation*. *J. Power Sources*, vol. 162, 124-31, 2006.
- Torres, G.C.; Jablonski, E.L.; Baronetti, G.T.; Castro, A.A.; de Miguel, S.R.; Scelza, O.A.; Blanco, M.D.; Peña Jiménez, M.A.; Fierro, J.L.G. *Effect of the carbon pre-treatment on the properties and performance for nitrobenzene hydrogenation of Pt/C catalysts*. *Appl. Catal. A: General*, vol. 161, 213-26, 1997.

Van Dam, H.E.; Van Bekkum, H. *Preparation of Platinum on Activated Carbon*. J. Catal., vol. 131, 335-49, 1991.

Wang, Y.; Ren, J.; Deng, K.; Gui, L.; Tang, Y. *Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media*. Chem. Mater, vol. 12, 1622-7, 2000.

Wu, G.; Chen, Y.S.; Xu, B-Q. *Remarkable support effect of SWNTs in Pt catalyst for methanol electrooxidation*. Electrochem. Commun., vol. 7, 2005, 1237-43.

Xia, X.H.; Iwasita, T.; Ge, F.; Vielstich, W. *Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum*. Electrochim. Acta, vol. 41, 711-8, 1996.

Xing, Y. *Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B., vol. 108, 19255-9, 2004.

Xu, B.; Yang, X.; Wang, X.; Guo, J.; Liu, X. *A novel catalyst support for DMFC: Onion-like fullerenes*. J. Power Sources, vol. 162, 160-4, 2006.

Yamamoto, K.; Kolb, D.M.; Kötz, R.; Lehmpfuhl, G. *Hydrogen adsorption and oxide formation on platinum single crystals electrodes*. J. Electroanal. Chem., vol. 96, 233-9, 1979.

Yu, R.; Chen, L.; Liu, Q.; Lin, J.; Tan, K-L.; Ng, S.C.; Chan, H.S.O.; Xu, G-Q.; Andy Hor, T.S. *Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification*. Chem. Mater., vol. 10, 718-22, 1998.

Zhang, X.; Chan, K-Y. *Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties*. Chem. Mater., vol. 15, 451-9, 2003.

Zhicheng, T.; Li, Q.; Lu, G. *The effect of plasma pre-treatment of carbon used as a Pt catalyst support for methanol electrooxidation*. Carbon, vol. 45, 41-6, 2007.

Conclusiones generales

En este trabajo se han investigado diferentes estrategias de síntesis de materiales de carbono basadas en el empleo de las técnicas de nanomoldeo y de la grafritización catalítica. Así mismo, se ha estudiado la aplicación de estos materiales de carbono como electrodos en condensadores electroquímicos y como soportes de electrocatalizadores.

Las principales conclusiones extraídas del trabajo presentado en esta Tesis son las siguientes:

- En cuanto a la preparación de materiales de carbono mesoporoso mediante la técnica de nanomoldeo:
 - a) Se ha descrito una vía de síntesis para obtener materiales de carbono mesoporoso empleando materiales de sílice mesoestructurada del tipo HMS como nanomoldes. Tanto las características morfológicas como texturales de los materiales de carbono son una réplica fiel de la estructura de los materiales de sílice utilizados.
 - b) Las estrategias de síntesis desarrolladas han permitido obtener materiales de carbono mesoporoso con elevadas superficies específicas ($> 1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y altos volúmenes de poro ($> 1.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Aproximadamente el 50 % del volumen total de poros corresponde a los espacios interparticulares (porosidad textural), estando el tamaño de las partículas de carbono comprendido entre ~ 70 y 250 nm . Por otro lado, se han desarrollado técnicas que permiten modular el tamaño de los poros estructurales entre ~ 2 y 11 nm . Además, se han logrado obtener carbonos con uno o dos sistemas de poros a partir del control del grado de infiltración de la porosidad de la sílice con el precursor de carbono.
- En cuanto a la aplicación de los materiales de carbono mesoporoso como electrodos en condensadores electroquímicos:

- a) Se ha comprobado que la superficie que mejor define el comportamiento capacitivo (a bajas densidades de corriente) de los materiales de carbono mesoporoso analizados es aquella calculada a partir del promedio de los valores obtenidos por diferentes técnicas. Por otro lado, se ha observado que la superficie obtenida por el método BET (especialmente en aquellos casos en que toma valores $> 1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) no resulta fiable a la hora de evaluar el área interfacial aplicable a los procesos electroquímicos.
 - b) Los materiales de carbono mesoporoso estudiados se comportan fundamentalmente como condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica, sin apenas contribuciones de pseudocapacitancia. El estudio sistemático de estos materiales como electrodos ha permitido determinar que un tamaño de poro $> 2 \text{ nm}$ garantiza una elevada movilidad del electrolito dentro de la red porosa.
 - c) Se han obtenido valores medios de capacidad (medidas a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) de $0.134 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$, $0.123 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ y $0.07 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ para disoluciones de H_2SO_4 2 M, KOH 6 M y TEABF₄ 1 M en acetonitrilo, respectivamente. Estos valores indican que la máxima capacidad específica que pueden proporcionar los carbonos mesoporosos está en torno a $200 - 220 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ en electrolito acuoso y $\sim 100 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ en electrolito orgánico.
 - d) Los carbonos mesoporosos presentan una elevada eficacia como electrodos de EDLCs a altas densidades de corriente, tanto en el caso de electrolitos acuosos como orgánicos. Este hecho se debe tanto a sus propiedades texturales como al bajo contenido total en oxígeno que presentan estos materiales ($\sim 2 \%$).
- En cuanto a la preparación de materiales porosos de carbono grafitico mediante la combinación de las técnicas de nanomoldeo y de la grafitización catalítica:
- a) El empleo conjunto de las técnicas de nanomoldeo y grafitización catalítica ha permitido sintetizar carbonos mesoporosos con una alta proporción de estructuras grafiticas. Adicionalmente, este tipo de materiales posee un buen desarrollo

textural (porosidad accesible, elevada superficie específica y alto volumen de poros).

- b) Se ha demostrado que el procedimiento usado para preparar este tipo de materiales grafiticos es muy versátil, de modo que permite obtener materiales con diferentes características estructurales a partir de la modificación de diferentes parámetros de operación (precursor de carbono, tipo de catalizador, cantidad de catalizador, temperatura de precarbonización y temperatura final de carbonización). Además, se demuestra que este tipo de materiales grafiticos pueden ser obtenidos mediante tratamientos térmicos a temperaturas moderadas ($< 1000^{\circ}\text{C}$).
- En cuanto a la preparación de esferas de *pseudocarbono* mediante tratamiento hidrotermal de diferentes sacáridos y su posterior grafitización catalítica:
 - a) El tratamiento hidrotermal de glucosa, sacarosa y almidón a temperaturas superiores a 170°C conduce a la obtención de partículas esféricas de *pseudocarbono* de tamaño micrométrico ($0.4 - 6\ \mu\text{m}$), siendo posible la modulación de su tamaño a partir de la modificación de diferentes parámetros de operación (tipo de sacárido, concentración de la disolución inicial de sacárido, temperatura y tiempo de reacción).
 - b) Los materiales resultantes del tratamiento hidrotermal de los sacáridos no son carbono propiamente dicho, sino que contienen abundantes grupos funcionales oxigenados y una estructura polimérica. Estos materiales se denominan como *pseudocarbonos*.
 - c) Se ha demostrado que es posible obtener, a partir de *pseudocarbono*, nanoestructuras de carbono grafitico mediante tratamientos térmicos a temperaturas moderadas, a partir de 730°C . Estas NCGs poseen un alto grado de ordenamiento estructural, con valores de la distancia entre planos, d_{002} , de $0.342 - 0.344\ \text{nm}$, y tamaños de cristal en la dirección de los ejes c y a , L_c y L_a , de $8.7 - 9.4\ \text{nm}$ y $23 - 27\ \text{nm}$, respectivamente. Además, los materiales sintetizados

poseen áreas superficiales en el rango $114 - 134 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, las cuales pueden ser asignadas de forma casi exclusiva a su superficie externa.

- En cuanto a la preparación de nanoestructuras de carbono grafitico mediante grafitización catalítica directa de sacáridos, serrín y gluconatos de hierro (II) y cobalto (II):
 - a) Se ha demostrado que es posible obtener nanoestructuras de carbono grafitico (NCGs) mediante la técnica de la grafitización catalítica por la simple impregnación de diferentes materias brutas (sacáridos o serrín) con sales metálicas. Más aún, el uso como precursores de carbono de sustancias del tipo del gluconato de Fe (II) o el gluconato de Co (II), permite obtener nanoestructuras grafiticas sin necesidad de recurrir a una etapa de impregnación, dado que el metal constituyente de estos productos cataliza, durante el tratamiento térmico, la conversión de la parte orgánica en carbono grafitico.
 - b) Las nanoestructuras de carbono grafitico pueden ser obtenidas mediante tratamientos térmicos a temperaturas moderadas ($730^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$). Las NCGs sintetizadas poseen un alto grado de ordenamiento estructural, con valores de la distancia entre planos, d_{002} , en el rango $0.336 - 0.342 \text{ nm}$, y tamaños de cristal en la dirección de los ejes c y a , L_c y L_a , de $6.0 - 16 \text{ nm}$ y $9.0 - 42 \text{ nm}$, respectivamente. Además, los materiales sintetizados poseen áreas superficiales en el rango $50 - 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, las cuales pueden ser asignadas de forma casi exclusiva a su superficie externa.
- En cuanto a la utilización de las NCGs como soportes de electrocatalizadores de Pt:
 - a) Se ha demostrado que es posible depositar, con un elevado grado de dispersión, partículas de Pt con tamaños muy pequeños ($2.5 - 3.2 \text{ nm}$) sobre la superficie de las NCGs a partir del empleo del método poliol y con la ayuda de un polímero (PVP).
 - b) Los catalizadores Pt/GCNs poseen áreas superficiales electroactivas en el rango $65 - 95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Pt}$, las cuales son en general superiores a la del catalizador

soportado sobre el material de referencia (Pt/Vulcan). Estos valores son, así mismo, superiores a los obtenidos para muchos electrocatalizadores de Pt soportados sobre materiales de carbono y que se pueden encontrar en la bibliografía.

- c) La actividad catalítica de los catalizadores Pt/GCNs en la electrooxidación de metanol es similar y, en algunos casos, superior a la del material de referencia (Pt/Vulcan). Esta actividad es, así mismo, comparable o superior a los valores recogidos en la bibliografía para catalizadores de Pt soportados sobre nanomateriales de carbono.

Publicaciones

El trabajo experimental descrito en la presente Memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones, que son incluidas a continuación:

- ✓ M. Sevilla, S. Álvarez, A. B. Fuertes. *Synthesis and characterisation of mesoporous carbons of large textural porosity and tunable pore size by templating mesostructured HMS silica materials*. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 74, 49-58, 2004.
- ✓ T. A. Centeno, M. Sevilla, A. B. Fuertes, F. Stoeckli. *On the electrical double-layer capacitance of mesoporous templated carbons*. Carbon, vol. 43, 3012-3015, 2005.
- ✓ M. Sevilla, S. Álvarez, T. A. Centeno, A. B. Fuertes, F. Stoeckli. *Performance of templated mesoporous carbons in supercapacitors*. Electrochimica Acta, vol. 52, 3207-3215, 2007.
- ✓ M. Sevilla, A. B. Fuertes. *Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons*. Carbon, vol. 44, 468-474, 2006.
- ✓ M. Sevilla, C. Sanchís, T. Valdés-Solís, E. Morallón, A. B. Fuertes. *Synthesis of graphitic carbon nanostructures from sawdust and their application as electrocatalyst supports*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, 9749-9756, 2007.
- ✓ M. Sevilla, G. Lota, A. B. Fuertes. *Saccharide-based graphitic carbon nanocoils as supports for PtRu nanoparticles for methanol electrooxidation*. Journal of Power Sources, vol. 171, 546-551, 2007.
- ✓ M. Sevilla, C. Salinas Martínez-de Lecea, T. Valdés-Solís, E. Morallón, A. B. Fuertes. *Solid-phase synthesis of graphitic carbon nanostructures from iron and cobalt gluconates and their utilization as electrocatalyst supports*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, DOI:10.1039/b714924G.

Además de los artículos mencionados, ha sido enviado para su publicación el siguiente artículo:

- ✓ M. Sevilla, C. Sanchís, T. Valdés-Solís, E. Morallón, A. B. Fuertes. *Direct synthesis of graphitic carbon nanostructures from saccharides and their use as electrocatalytic supports*. Carbon, enviado.

Así mismo, han sido aceptadas las siguientes comunicaciones a congresos:

- ✓ M. Sevilla, S. Álvarez, A.B. Fuertes, T. A. Centeno. *Application of templated mesoporous carbons to electrodes in supercapacitors*. 4ème Colloque GDR Nanotubes, Batz-sur-Mer (Francia), 2004.
- ✓ T. A. Centeno, F. Stoeckli, M. Sevilla, S. Álvarez, A. B. Fuertes. *Influence of structural and chemical characteristics in the electrochemical performance of carbons*. 2nd European Symposium on Supercapacitors & Applications, Lausanne (Suiza), 2006.
- ✓ T. A. Centeno, F. Stoeckli, M. Sevilla, S. Álvarez, A. B. Fuertes. *Effect of porous structure of carbon on the supercapacitor performance*. 1st International Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection (CESEP'05), Orleáns (Francia), 2005.
- ✓ M. Sevilla, S., A. B. Fuertes, T. A. Centeno, F. Stoeckli. *Preparación de materiales mesoporosos de carbono y su aplicación en supercondensadores*. VIII Reunión del Grupo Español del Carbón, Baeza (España), 2005.



Synthesis and characterisation of mesoporous carbons of large textural porosity and tunable pore size by templating mesostructured HMS silica materials

Marta Sevilla, Sonia Alvarez, Antonio B. Fuertes *

Department of Chemistry and Materials, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, E-33080 Oviedo, Spain

Received 20 April 2004; received in revised form 2 June 2004; accepted 2 June 2004

Available online 20 July 2004

Abstract

Mesostructured HMS silica materials were used as templates to fabricate mesoporous carbons with a high textural porosity. The HMS silica samples were prepared in a water-rich neutral medium by using a primary amine as structure-directing agent. Materials prepared in this way, not only have a framework-confined porosity (structural), but also a large textural porosity resulting from the interparticle spaces between the primary particles. By varying the synthesis temperature of the HMS between 25 and 90 °C, and by aging the HMS sample synthesised at 50 °C between 90 and 140 °C it is possible to tune the size of the structural silica mesopores between 3.0 and 20 nm. As the synthesis temperature of the HMS silica increases over this range, the size of the structural mesopores of the templated carbons can be modified between 2.1 and 10.8 nm. The unique architecture of HMS silica template, which explains its large textural porosity, is reproduced in the templated carbon. Thus, the mesoporous carbons obtained as inverse replicas of HMS silica samples have large pore volumes (in the 1.8–3.5 cm³ g^{−1} range), large BET surface areas of up to 2300 m² g^{−1}, narrow pore size distributions (PSD) in the mesopore range and high textural porosities (~50% of the pore volume corresponds to the interparticle volume). Moreover, templated carbons with a high textural porosity that have two structural pore systems made up of mesopores of different sizes can be achieved by varying the amount of carbon precursor allowed to infiltrate into the porosity of the silica.

© 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Carbon; HMS silica; Mesopore; Template; Textural porosity

1. Introduction

Recently widespread attention has been drawn to the synthesis of porous carbons by using porous inorganic materials as templates [1]. This technique represents an advance over the methods currently employed to prepare porous carbons (i.e. physical or chemical activation) because the structural characteristics (i.e. surface area, pore volume, pore size, particle size, morphology, etc.) of the materials synthesised in this way can be finely modulated by selecting the appropriate template. The synthesis procedure is as follows: (a) infiltration of the porous structure of an inorganic material (template) by the carbon precursor (generally a polymer or pre-poly-

mer), (b) polymerisation of the infiltrated substance, (c) carbonisation of the nano-composites formed and (c) elimination of the template. On completion of this procedure, it is clear that the porosity of carbons thus prepared is an inverse replica of the inorganic framework.

For the emergent technological applications of carbon, such as energy storage in double-layer supercapacitors [2], catalytic support in fuel cell electrodes [3] or adsorption of bulky molecules in liquid phase [4], porous carbons with a narrow pore size distribution (PSD) in the (2–50 nm) mesopore range are more advantageous with respect to the classical active carbons which have a wide PSD and a high fraction of micropores. Carbons with these unique characteristics can be prepared by means of the templating technique using mesoporous silica materials (MSM) as templates. Ryoo et al. [5] were the first to report the preparation of an ordered

* Corresponding author. Tel.: +34-985-11-9090; fax: +34-985-29-7662.

E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

mesoporous carbon denoted as CMK-1 by employing MCM-48 silica as template. More recently, the same research group described the synthesis of hexagonally ordered mesoporous carbons (denoted CMK-3) with mesostructured silica SBA-15 as template [6]. Later, other mesoporous carbons were prepared by templating various types of MSM such as MSU-H (carbon: C-MSU-H) [7] or SBA-15 (carbon: CMK-5) [8]. Recently, our group reported several ways to control the pore characteristics of mesoporous carbons obtained by templating MSM [9–14]. We have directed our efforts towards modulating of the pore size [12–14], particle size [11] and controlling the porosity [10,13,14].

Most of the applications in which mesoporous carbons are employed involve the diffusion of the species within the pore network (i.e. adsorption, catalysis or energy storage in double-layer capacitors). Mesoporous carbons made up of submicrometric primary particles (i.e. large textural porosity) would greatly facilitate mass transport to the structural mesopores (i.e. those pores derived from the removal of the silica skeletal). Carbons with this characteristic could be prepared by using MSM templates with a large textural porosity. One silica that can be synthesised to possess this property is that denoted as HMS. Tanev and Pinnavaia [15] were the first to report the synthesis of HMS silica, which was carried out in a neutral medium using C_8 to C_{18} primary amines as structure-directing agents. The porosity of HMS can be tailored as a function of the polarity of the medium used for the reaction [16]. Thus, whereas HMS synthesised in an ethanol-rich medium (i.e. EtOH:H₂O = 65:35 v/v) only exhibits a structural porosity, the material prepared in a water-rich medium (i.e. EtOH:H₂O = 10:90 v/v) contains, not only structural mesopores, but also a well-developed textural porosity resulting from the interparticle voids between the primary particles. The importance of the textural porosity of HMS for improving catalytic processes has been evidenced by Pinnavaia and coworkers [17].

Mesoporous carbons obtained by templating HMS silica have been previously reported by Lee et al. [18]. However, these authors used as template an HMS sample devoid of textural porosity (synthesised in an ethanol-rich medium) so that naturally the carbons do not contain any textural pores. In spite of the growing interest in mesoporous carbons with large textural porosity little work has been reported on their preparation. Most of the templated mesoporous carbons have been obtained with only framework-confined pores. Consequently, the applicability of these materials may be limited when enhanced diffusion rates are required.

In this work, we propose a new approach to synthesise mesoporous carbons with a large textural porosity, and a tailorable pore size and porosity. The method is based on the use of HMS silica samples with a large textural porosity as templates. We will show that

the size of the structural mesopores of the synthesised carbons can be continuously modulated over a wide range (i.e. 2.1–10.8 nm). This is achieved by selecting as template an HMS silica with the appropriate structural properties, which can be tailored as a function of the temperature used during the synthesis or post-synthesis hydrothermal treatment. Moreover, we investigated the possibility of tailoring the framework-confined pore system by controlling the infiltration of the HMS pores by the carbon precursor. Thus, carbons with two framework-confined pore systems can be obtained.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of the HMS silica templates

The HMS silica was synthesised as reported by Pinnavaia and coworkers [16] by using a primary amine surfactant 1-dodecylamine (DDA, Aldrich) as structure-directing agent. In a typical synthesis, the silica source (Tetraethyl orthosilicate, TEOS, Aldrich) was added under stirring to a solution containing the surfactant in an ethanol/water mixture (10/90, v/v). The mixture was subjected to vigorous stirring for 20 min in an open vessel. Then, it was placed in a closed Teflon vessel and stirred for 20 h at different temperatures ranging from 25 to 90 °C. The solid product was filtered, washed with distillate water, dried at 40 °C and calcined in air at 600 °C (2 °C/min) for 4 h. The molar composition of the synthesis mixture was: TEOS/DDA/ethanol/H₂O = 1/0.25/4.4/128. The samples obtained were denoted as S- x (x = temperature in °C used in the synthesis).

In some cases, the HMS samples were subjected to a post-synthesis hydrothermal treatment (HT). In these experiments, an HMS sample obtained at 50 °C as described above, was recovered from the mother liquor, washed with 500 ml of H₂O and then, placed in a closed Teflon vessel in distilled water and treated by heating at temperatures between 90 and 140 °C for 3 days. The resulting samples were then filtered, washed and calcined as indicated above. These materials were labelled as S-50- x (x = temperature in °C used in the hydrothermal stage).

2.2. Preparation of porous carbons

The synthesis of the carbons was performed according to the procedure reported elsewhere [9]. Briefly, the HMS silica was impregnated with para-toluene sulfonic acid (>98%, Aldrich) (0.5 M in ethanol) for 1 h, filtered, washed with a small volume of ethanol and dried at 80 °C. Afterwards, a volume of furfuryl alcohol (>98%, Merck), equal to the pore volume of the structural mesopores (estimated from the N₂ adsorption step at $p/p_0 \sim 0.7$ –0.9), was added. The impregnated sample

was cured in air for 15 h at 80 °C in order to polymerise the furfuryl alcohol (FA) and to convert it into polyfurfuryl alcohol, which was then carbonised under N₂ at 800 °C (2 °C/min). The sample was kept for 1 h at this temperature. The resulting carbon–silica composite was immersed in 48% HF at room temperature for 15 h to remove the silica template. The carbon obtained as an insoluble fraction was washed with distilled water and then dried in air at 120 °C. The codes for the templated carbons are identical to those of the silica, except that the initial S is replaced by a C.

In order to obtain carbon samples with two structural pore systems, the silica pores were filled, as described above, with FA:TMB (trimethylbenzene) mixtures instead of pure FA. In these cases the HMS silica synthesised at 50 °C (S-50) was used as template. Different impregnating mixtures (FA:TMB = 30:70, 50:50 and 70:30 v/v) were used. The carbons obtained were denoted as C-50-3/7, C-50-5/5 and C-50-7/3 respectively.

2.3. Sample characterisation

X-ray diffraction (XRD) patterns at small angles were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA, using CuK α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). Nitrogen adsorption and desorption isotherms were performed at –196 °C in a Micromeritics ASAP 2010 volumetric adsorption system. The BET surface area (S_{BET}) was deduced from the isotherm analysis in the relative pressure range of 0.04–0.20. The total pore volume (V_{p}) was calculated from the amount adsorbed at a relative pressure of 0.99. The pore volume of the structural pores (V_{sp}), the textural pores (V_{tp}) and the external surface area (S_{ext}) were estimated using the α_s -plot method. The reference adsorption data used for the α_s analysis of the silica and carbon samples correspond to a macroporous silica sample [19] and a nongraphitised carbon black sample [20] respectively. The PSD was calculated by means of the Kruk–Jaroniec–Sayari method (KJS) [21] applied to the adsorption branch. The structure of the silica and carbon materials was characterised by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). SEM images were obtained with a Zeiss DSM 942 microscope. Transmission electron micrographs were taken on a JEOL (JEM-2000 EX II) microscope operating at 160 kV.

3. Results and discussion

3.1. Control of the structure of HMS silica used as template

The effect of the synthesis temperature on the structural properties of HMS silica has been analysed by

Pauly and Pinnavaia [22] over a temperature range of 25–65 °C. They observed that an increase in temperature causes the pore size to increase systematically from 2.9 nm at 25 °C to a 4.1 nm at 65 °C. In the present work we explore how the structural properties of HMS silica change when the synthesis temperature is modified over a wider range (i.e. 25–140 °C). Two different strategies were used to prepare the HMS templates: (a) varying the synthesis temperature over a range of 25–90 °C and (b) performing a post-synthesis treatment of HMS samples obtained at 50 °C at temperatures between 90 and 140 °C.

An SEM inspection of the HMS samples prepared at $T < 100$ °C revealed that they are formed by an agglomeration of submicrometric spherical particles (Fig. 1a). The shape and the size of these primary particles are clearly evidenced by the TEM images (Fig. 1c), which show that the diameter is in the range of 100–350 nm. The TEM images also provided an insight into the framework-confined porosity. Thus, Fig. 1c clearly shows that the framework-confined mesopores in an HMS sample fabricated at 25 °C has a wormhole-like structure, which is characteristic of MSM obtained under neutral conditions such as HMS or MSU silica materials. These physical properties have been previously reported by Pauly and Pinnavaia [22] for the HMS samples obtained at temperatures ≤ 65 °C. Here, we observed that the size and shape of the primary particles remain unchanged up to temperatures of around 100 °C. For higher synthesis temperatures (i.e. 140 °C), the primary particles that make up the silica agglomerates exhibit a more irregular and complex morphology (Fig. 1b). Thus, a TEM inspection of the S-50-140 sample (Fig. 1d) evidences the existence of a large number of hollow silica particles (diameter ~ 30 –100 nm; wall thickness ~ 5 nm). In addition, the submicrometric primary particles observed by SEM (Fig. 1b) (~ 100 –400 nm) do not have an internal wormhole pore structure; they are built up from an aggregation of nanometric particles (size ~ 5 –10 nm).

Fig. 2 (left) contains the XRD patterns of the HMS samples obtained at different synthesis temperatures (i.e. from 25 to 90 °C). All the samples exhibit a single XRD peak, which is typical of silica materials with a wormhole structure (i.e. HMS, MSU) [15,23]. This peak shifts to lower angles as the synthesis temperature increases, indicating an increase in the pore–pore correlation distance. Thus, the calculated d -spacing values vary from 4.0 nm at 25 °C to 6.8 nm at 90 °C (Table 1).

The nitrogen sorption isotherms and PSDs for the HMS samples obtained at different temperatures, in the 25–90 °C range, are shown in Fig. 3 and the pore structural parameters are listed in Table 1. The BET surface areas of the silica samples show a decrease with temperature from 1180 m² g^{–1} (25 °C) to 700 m² g^{–1} (90 °C). The pore volumes do not show a significant change

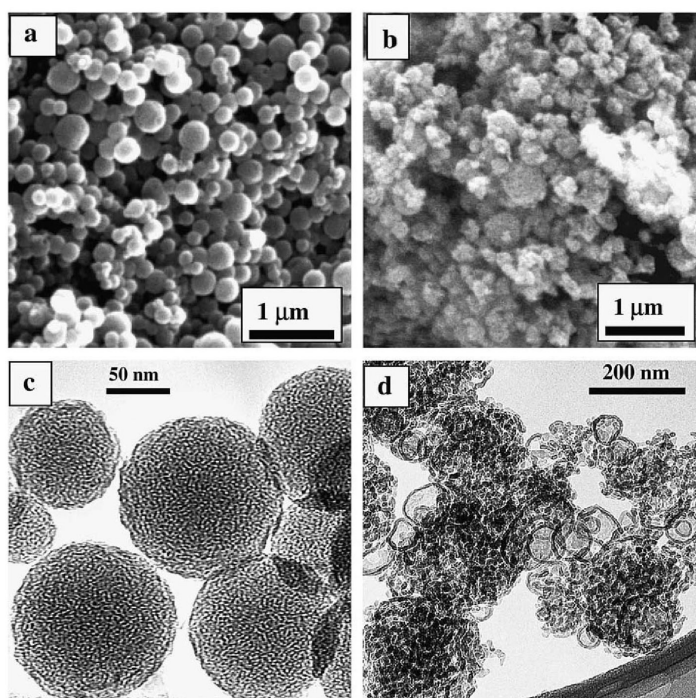


Fig. 1. SEM (a: S-65; b: S-50-140) and TEM (c: S-25; d: S-50-140) images of the HMS silica samples.

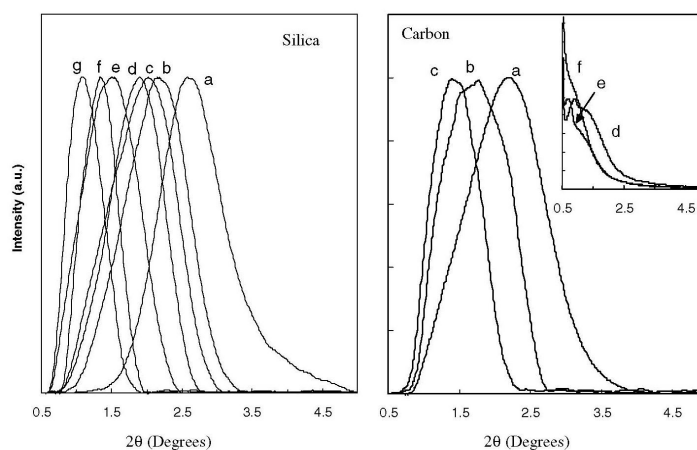


Fig. 2. XRD patterns of (left) HMS silica samples (a: S-25; b: S-35; c: S-50; d: S-65; e: S-90; f: S-50-90; g: S-50-120) and (right) templated carbons (a: C-50; b: C-65; c: C-90; d: C-50-90; e: C-50-100; f: C-50-120). Except for the inset figure, the diffraction peaks have been normalised and corrected by the background.

with temperature, remaining at around $1.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. All the samples exhibit typical IV isotherms with pro-

nounced capillary condensation steps at $p/p_0 \sim 0.3\text{--}0.6$ (Fig. 3a). These steps correspond to the framework-

Table 1
Physical characteristics of HMS silica samples

Code	<i>d</i> -Spacing (nm)	δ_{KJS} (nm) ^a	FWHM (nm) ^b	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹) ^c	α_s -Plot results		
						V_{sp} (cm ³ g ⁻¹) ^d	V_{tp} (cm ³ g ⁻¹) ^e	S_{ext} (m ² g ⁻¹)
S-25	4.0	3.0	0.7	1180	1.55	0.77	0.78	229
S-50	4.5	3.1	0.6	1050	1.62	0.74	0.88	249
S-65	4.8	3.5	0.7	940	1.40	0.74	0.66	242
S-90	6.8	3.8	1.1	700	1.48	0.52	0.96	344
S-50-90	—	4.5	4.2	660	1.41	0.76	0.65	242
S-50-100	8.2	8.5	6.9	570	1.39	0.79	0.60	268
S-50-120	8.5	11.4	9.1	440	1.25	0.52	0.73	390
S-50-140	—	20.5	59	260	0.98	0.10	0.88	—

^a Maximum PSD for the structural pores.

^b Full width at half maximum.

^c Total pore volume from N₂ adsorption at $p/p_0 = 0.99$.

^d Volume of structural pores.

^e Volume of textural pores.

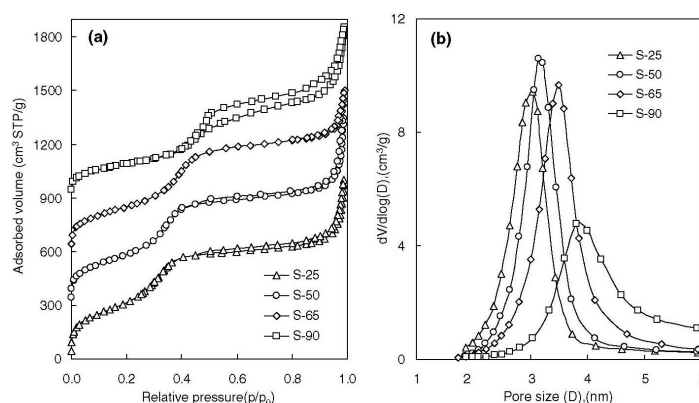


Fig. 3. Nitrogen sorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of HMS silica samples prepared at different temperatures. Isotherms in (a) for S-50, S-65 and S-90 are vertically shifted by 300, 600 and 900 cm³ g⁻¹, respectively, for clarity.

confined mesopores (structural). For high relative pressure values (i.e. $p/p_0 > 0.9$) another more pronounced capillary condensation step appears, which can be ascribed to the interparticle voids between the primary particles (textural porosity). This result is coherent with the architecture displayed in Fig. 1a, where the aggregation of these primary particles is shown. An estimation of the structural and textural pore volume was carried out by means of the α_s plot method. In Table 1 the values of both parameters are listed. In general the HMS samples exhibit a large textural porosity (>0.7 cm³ g⁻¹), which corresponds to large external surface areas (>230 m² g⁻¹) (Table 1). Except for S-90, the specific volumes of the structural and textural pores are similar. The HMS sample prepared at 90 °C shows a clear reduction in structural porosity, which is compensated by an increase in textural porosity. The pore size distribution curves of the structural mesopores are

shown in Fig. 3b. The maximum of PSD (δ_{KJS}) systematically shifts from 3.0 nm (25 °C) to 3.8 nm (90 °C). The size of the structural mesopores is very uniform as indicated by the TEM images (Fig. 1c) and clearly evidenced by the PSDs, which are very narrow (full width at the half maximum, FWHM ≤ 1 nm, Table 1). Modification of the HMS framework structure, as the synthesis temperature increases, is related to changes in the H-bonding at the inorganic precursor (I⁰)–surfactant (S⁰) interface as Pauly and Pinnavaia [22] have previously discussed. Thus, an increase in temperature leads to a reduction of H-bonding and an increase in micelle size, which explains the enlargement of the pore size.

The post-synthesis treatment of the HMS samples at temperatures ≥ 90 °C greatly modifies their structural properties. This modification also occurs due to changes in the interfacial I⁰S⁰ H-bonding, as discussed above in relation with the HMS samples obtained at different

temperatures. These changes are reflected in the XRD patterns of the HT HMS samples. Thus, the XRD diffraction peak shifts to lower angles as the temperature increases, which indicates an increase in d -spacing. The physical characteristics of these samples are given in Table 1. When comparing the pore properties shown in Table 1 for S-90 and S-50-90, it can be observed that the post-synthesis treatment induces an enlargement of the pore size and a widening of PSD. More interestingly, raising the temperature of the post-synthesis treatment from 90 to 140 °C causes the size of the structural mesopores to increase greatly from 4.5 to 20.5 nm. This variation takes place parallel with a reduction in the volume of the structural mesopores and a widening of the PSDs as can be inferred from the increase in the FWHM values (Table 1). This is due to the fact that the wormhole pore structure is largely lost at high temperatures (i.e. 140 °C) as reflected in Fig. 1d. The N_2 sorption isotherms for these samples (not shown) reveal that the HMS silica samples, independently of the temperature used in the hydrothermal treatment, contain not only structural porosity but also a well-developed textural porosity. This is corroborated by the values of the volumes for the textural pores given in Table 1.

3.2. Templated carbons with tailorable pore size

The HMS silica samples obtained with tailorable structural characteristics were used as templates to make mesoporous carbons with a large textural porosity. The SEM image of the C-25 sample (Fig. 4a) clearly shows that the templated carbon is formed by the aggregation of spherical primary particles. It can be observed that the diameter of these particles (~ 70 – 250 nm) is slightly smaller than that in the case of silica. This is a consequence of particle shrinkage, which takes place during the carbonisation stage. The TEM image obtained for the C-90 sample (Fig. 4c) shows that the wormhole pore structure is preserved in the templated carbons. On the other hand, the SEM microphotograph for the carbon obtained from the HMS samples synthesised at high temperatures (i.e. 140 °C) (Fig. 4b), shows that this material is formed by the aggregation of submicrometric particles with an irregular morphology (Fig. 4b). Moreover, the TEM image of the C-50-140 carbon shows that it has a completely disordered pore network (Fig. 4d). From these results it is clear that the special architecture of HMS silica (Fig. 1), which explains its large textural porosity, is preserved in the templated carbons.

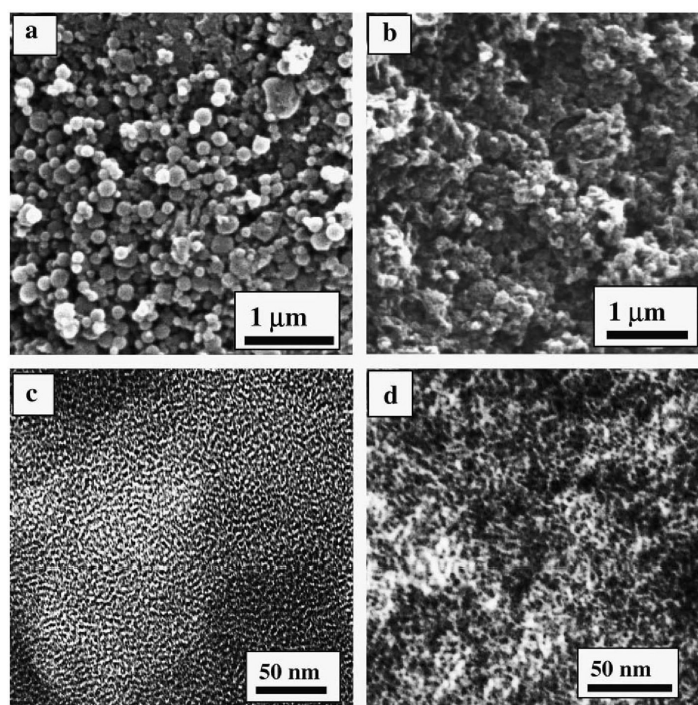


Fig. 4. SEM (a: C-25; b: C-50-140) and TEM (c: C-90; d: C-50-140) images of the templated carbons.

The XRD patterns of the templated carbons are shown in Fig. 2. The samples obtained from the HMS templates synthesised at $T \leq 100$ °C show a single XRD diffraction peak, which shifts to lower angles as the synthesis temperature of the HMS increases. These patterns are analogous to those of the silica samples and reveal that the d -spacing of the carbons increases with the synthesis temperature of the HMS used as template. Moreover, the single XRD diffraction peak is a clear reflect of the wormhole pore structure, which can be seen in Fig. 4c.

Firmer evidence of the porous structure of the carbons is provided by the N_2 sorption isotherms (Fig. 5a) and the PSDs (Fig. 5b) corresponding to the carbons derived from the HMS materials that were synthesised at temperatures between 25 and 90 °C. The isotherms in Fig. 5a reveal that templated carbons have a large textural porosity, as evidenced by the sharp capillary condensation step at $p/p_0 > 0.9$ (Fig. 5a). This indicates that the technique used to prepare the porous carbons allows the textural porosity of HMS silica to be preserved in its entirety. The results corroborate the

deductions made when comparing the SEM images obtained for the silica (Fig. 1a) and templated carbons (Fig. 4a). In addition, all the isotherms exhibit capillary condensation steps at $p/p_0 \sim 0.1$ – 0.4 , which correspond to the structural mesopores. These capillary condensation steps are displaced with relative pressure, from C-25 ($p/p_0 \sim 0.1$ – 0.2) to C-90 ($p/p_0 \sim 0.3$ – 0.4). The displacement is a consequence of the increase in the size of the structural mesopores. This is more apparent in Fig. 5b, where the PSDs are displayed. The structural mesopores exhibit narrow PSDs ($\text{FWHM} \leq 1$ nm), the maximum of the PSD (δ_{KJS}) being systematically shifted from 2.1 nm (C-25) to 3.4 nm (C-90), as a function of the temperature used in the synthesis of the HMS silica. The structural characteristics of this series of templated carbons are presented in Table 2. They have large BET surface areas (in the 1720–2340 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ range) and also large pore volumes, between 1.9 and 2.5 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. A high fraction of the pore volume corresponds to textural porosity, which presents values between 0.9 and 1.5 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. What is more, the volumes of the structural mesopores are $\sim 1 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$.

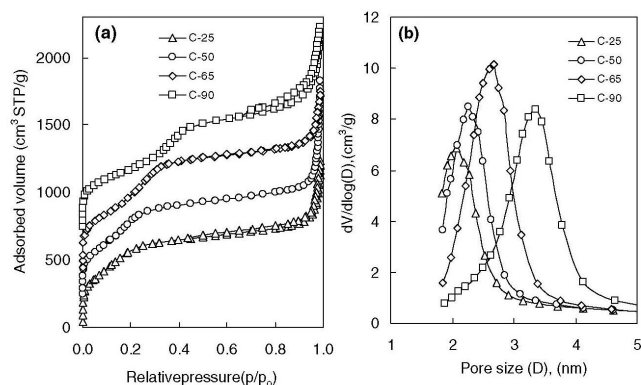


Fig. 5. Nitrogen sorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of templated carbons obtained from HMS silica samples prepared at different temperatures. Isotherms in (a) for S-50, S-65 and S-90 are vertically shifted by 200, 400 and 700 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively, for clarity.

Table 2
Physical characteristics of templated carbons ^a

Code	d -Spacing (nm)	δ_{KJS} (nm)	FWHM (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	α_s -Plot results		
						V_{sp} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{tp} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
C-25	4.3	2.1	1.2	2250	1.91	0.94	0.93	176
C-50	4.0	2.3	0.8	2340	2.51	1.05	1.46	190
C-65	5.0	2.7	0.8	2060	2.09	1.21	0.88	212
C-90	6.3	3.4	0.9	1720	2.35	1.02	1.33	418
C-50-90	9.7	3.5	0.8	1500	1.87	0.97	0.90	273
C-50-100	12.1	3.9	0.8	1410	1.81	0.89	0.91	323
C-50-120	8.6	6.4	1.5	1330	1.83	0.92	0.86	272
C-50-140	—	10.8	4.5	1720	3.50	1.23	2.27	960

^a Notation: see Table 1.

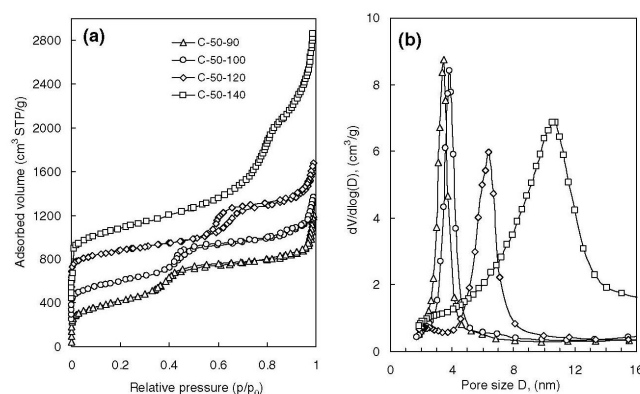


Fig. 6. Nitrogen sorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of templated carbons obtained from HMS silica samples hydrothermally treated at different temperatures. Isotherms in (a) for C-50-100, C-50-120 and C-50-140 are vertically shifted by 200, 400 and 600 cm³ g⁻¹, respectively, for clarity.

Fig. 6 contains the N₂ sorption isotherms (Fig. 5a) and the PSDs (Fig. 6b) corresponding to the carbons obtained from the HT HMS silica samples. These figures show that templated carbons have a structural porosity made up of mesopores and that they retain the large textural porosity characteristic of the HT HMS templates. As can be deduced from the PSDs in Fig. 6b, post-synthesis treatment of the HMS silica expands the range of sizes of the structural mesopores with respect to the carbons obtained from the nontreated HMS samples. Thus, the maximum PSD (δ_{KJS}) of the structural mesopores increases significantly from 3.5 nm (C-50-90) to 10.8 nm (C-50-140) with the temperature of hydrothermal treatment. This clearly proves that carbons with a large textural porosity and tailorable mesopore sizes (structural), in the 2.1–10.8 nm range, can be produced. Table 2 summarizes the structural properties of the carbons obtained from the HT HMS silica samples. Notably they have large BET surface areas and large pore volumes. As the temperature of the HT increases, the PSDs are widened as can be seen from Fig. 6b and the FWHM values (Table 2). It should be pointed out that in spite of the PSDs widening, the structural mesopores remain quite uniform (FWHM < 5 nm). The pore volumes of the structural (~ 1 cm³ g⁻¹) and textural pores for the C-50-90, C-50-100 and C-50-120 samples (~ 0.9 cm³ g⁻¹) lie within the range of values estimated for the carbons obtained from the HMS samples that were not subjected to post-synthesis treatment.

Attention should also be drawn to the pore characteristics of the C-50-140 sample, which exhibits an exceptionally large pore volume (3.5 cm³ g⁻¹) and a high BET surface area (1720 m² g⁻¹). Around 65% of the pore volume corresponds to the textural pores, while the

rest corresponds to the structural pores. Such excellent structural characteristics as these derive from the agglomeration of very fine carbon particles, which contain framework-confined mesopores ($\delta_{KJS} = 10.8$ nm) as evidenced by the condensation capillary step at $p/p_0 \sim 0.7$ – 0.8 (Fig. 6a). The unique architecture of this material is illustrated in Fig. 4b and d. It is at once apparent that a carbon with this unique combination of porous properties (i.e. a very high pore volume, a large BET surface area and large textural porosity) would be very useful in processes where rapid fast mass transfer steps take place or when large molecules are involved (e.g. carbon electrodes in supercapacitors with non-aqueous electrolytes).

3.3. Bimodal carbons with a large textural porosity

Confined framework porosity can be tailored by controlling the degree of infiltration of the template pores. This could be a useful means of enhancing accessibility to the structural mesopores. We recently reported the preparation of mesoporous carbons with two pore systems made up of mesopores of different sizes [9,11,12,14]. On comparing bimodal carbons prepared in this way with unimodal samples in electrical double-layer capacitors, we found that bimodal materials exhibit a better performance at high electric current densities [24]. Here we propose a route for creating two framework-confined mesopore systems in porous carbons of high textural porosity. One system of mesopores is generated by the removal of the silica framework. Previously denoted as structural mesopores, they will now be referred to as mesopores of *Type I*. The other framework-confined porous system will be made up of

larger mesopores and will be denoted here as of *Type II*. We hypothesise that, if the filling of the silica porosity is regulated, the balance between both kinds of mesopores can be modulated. To test this hypothesis we infiltrated the silica porosity up to incipient wetness with mixtures of furfuryl alcohol (FA) and trimethylbenzene (TMB). Mixtures of this type have been used previously by Lu et al. [25] to synthesise CMK-5 carbons. The TMB does not produce carbon during carbonisation but allows the silica porosity to be impregnated with furfuryl alcohol in a uniform manner.

The nitrogen sorption isotherms and pore size distributions of carbons obtained by the procedure outlined are displayed in Fig. 7. The same figures show the results for the carbon obtained by impregnation with pure furfuryl alcohol (C-50). As can be seen in Fig. 7a, independently of the type of impregnation mixture used, the textural porosity is preserved in all the samples. The carbons obtained by impregnation with FA-TMB mixtures present, as in the case of C-50, a condensation capillary step at $p/p_0 \sim 0.2$ (structural mesopores of

Type I). In addition, they exhibit a large nitrogen adsorption uptake in the $p/p_0 \sim 0.3$ – 0.8 range (structural mesopore of *Type II*). Evidence of both pore systems can be obtained from the PSDs displayed in Fig. 7b. All the samples exhibit mesopores of *Type I* with a size of ~ 2.3 nm. The samples obtained by impregnation with FA-TMB mixtures also show a second PSD peak centred at ~ 5 nm (structural mesopores of *Type II*). The physical properties for these carbons are listed in Table 3. The BET surface areas are around $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for all the samples. Structural mesopores of *Type II* exhibit a wide PSD, as can be deduced from Fig. 7b and the FWHM values (~ 7 nm). Partial filling of the silica porosity results in a larger structural mesopore volume ($\sim 1.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) than for reference sample C-50 ($1.05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Although the volumes of mesopores of *Types I* and *II* cannot be accurately estimated separately due to the overlapping of their PSDs, the decrease in the area of the PSD peak of the *Type I* mesopores (Fig. 7b) as the FA/TMB ratio decreases, suggests a reduction in their volume. The *Type II* mesopores are probably created as

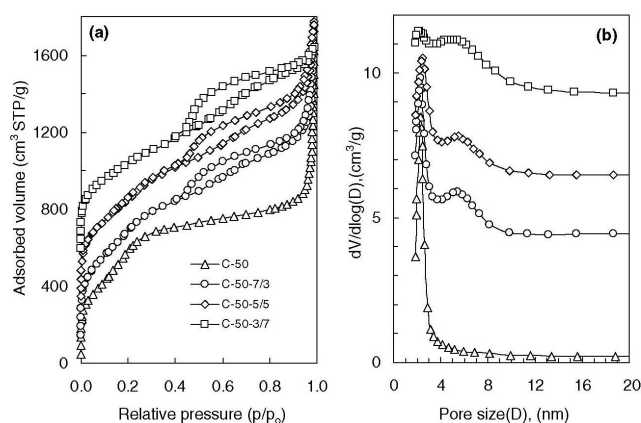


Fig. 7. Nitrogen sorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of templated carbons obtained by partial infiltration of HMS silica S-50. Graphs for C-50-7/3, C-50-5/5 and C-50-3/7 samples are vertically shifted by 100, 300 and 550 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ in (a), and by 4, 6 and 9 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ in (b) respectively, for clarity.

Table 3

Structural properties of carbons obtained by impregnation of HMS samples (S-50) with furfuryl alcohol/trimethylbenzene mixtures

Code	d -Spacing (nm)	δ_{KJS} (nm) ^a	FWHM (nm) ^a	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	α_s -plot results		
						$V_{\text{sp}}(\text{I} + \text{II})$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^b	V_{sp} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
C-50	3.8	2.3	0.75	2340	2.51	1.05	1.46	190
C-50-7/3	3.9	2.3 (5.5)	1.1 (7.2)	2250	2.28	1.32	0.95	240
C-50-5/5	—	2.2 (4.8)	1.6 (7.4)	1780	2.28	1.25	1.03	290
C-50-3/7	—	2.5 (5.5)	7.0 (7.6)	2060	1.69	1.37	0.32	110

^a In parentheses are given the values for the structural pores *Type II*.

^b Volume of the structural pores (*Type I* + *Type II*).

a result of the unfilled silica pores coalescing with those formed by the removal of the silica walls. Thus, the sum of the silica pore size (3.1 nm) and that of the silica wall thickness (pore size—*d*-spacing \approx 1.4 nm) gives a value of around 4.5 nm, which is close to the mean size deduced for the *Type II* pores. The size of the large pores depends on the number of adjacent unfilled silica pores involved. This explains why these pores exhibit relatively wide PSDs.

4. Conclusions

Mesoporous carbons with tunable mesopore sizes and a large textural porosity can be synthesised by using HMS mesostructured silica samples as templates. This is achieved by using as templates HMS silica samples with a large textural porosity and tailorable structural characteristics, which can be modified either by varying the synthesis temperature within a range of 25–90 °C, or by means of a post-synthesis hydrothermal treatment at temperatures between 90 and 140 °C. As the synthesis temperature of the HMS silica increases, the size of the structural mesopores of the templated carbons can be varied over a range of 2.1–10.8 nm. The synthesised carbons exhibit a large textural porosity, which demonstrates that the technique used to prepare porous carbons allows the textural porosity of the HMS silica to be accurately preserved. Thus, around 50% of the total pore volume of the templated carbons corresponds to the interparticle volume. In addition, we have shown that it is possible to prepare porous carbons of high textural porosity containing two structural pore systems made up of mesopores of different sizes. This was achieved by varying the amount of carbon precursor allowed to infiltrate into the silica porosity.

Acknowledgements

The financial support for this research provided by the Spanish MCyT (MAT2002-00059) is gratefully acknowledged.

References

- [1] F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3604.
- [2] A. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2507.
- [3] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* 412 (2001) 169.
- [4] S. Han, K. Sohn, T. Hyeon, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3337.
- [5] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743.
- [6] S. Jun, S.H. Jo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Oshuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712.
- [7] S.S. Kim, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (2001) 2418.
- [8] M. Kruk, M. Jaroniec, T. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2815.
- [9] A.B. Fuertes, D.M. Nevskaya, *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 177.
- [10] A.B. Fuertes, D.M. Nevskaya, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1843.
- [11] A.B. Fuertes, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 3085.
- [12] S. Alvarez, A.B. Fuertes, *Carbon* 42 (2004) 437.
- [13] A.B. Fuertes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 273.
- [14] A.B. Fuertes, *Chem. Mater.* 16 (2004) 449.
- [15] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [16] W. Zhang, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2491.
- [17] T.R. Pauly, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, S. Billine, T.P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8835.
- [18] J. Lee, S. Yoon, S.M. Oh, S. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.* 12 (2000) 359.
- [19] M. Jaroniec, M. Kruk, J.P. Oliver, *Langmuir* 15 (1999) 5410.
- [20] M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadkaree, *J. Colloid Interface Sci.* 192 (1997) 250.
- [21] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* 13 (1997) 6267.
- [22] T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 13 (2001) 987.
- [23] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 516.
- [24] A.B. Fuertes, F. Pico, J.M. Rojo, *J. Power Sources* 133 (2004) 329.
- [25] A. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1602.

- [6] Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Microporous solid characterization: use of classical and “new” techniques. *Chem Eng Technol* 2003;26:852–7.
- [7] Lastoskie C, Gubbins KE, Quirke N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *J Phys Chem* 1993;97:4786–96.
- [8] Biggs MJ, Buts A, Williamson D. Molecular simulation evidence for solidlike adsorbates in complex carbonaceous micropore structures. *Langmuir* 2004;20:5786–800.
- [9] Ohkubo T, Kaneko K. Oriented structures of alcohol hidden in carbon micropores with ERDF analysis. *Coll Surf A* 2001;187–188:177–85.

On the electrical double-layer capacitance of mesoporous templated carbons

T.A. Centeno ^a, M. Sevilla ^a, A.B. Fuertes ^a, F. Stoeckli ^{b,*}

^a Instituto Nacional del Carbón-CSIC, Apartado 73, E-33080 Oviedo, Spain

^b Institut de Chimie de l'Université, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

Received 15 April 2005; accepted 30 June 2005

Available online 19 August 2005

Keywords: Porous carbons; Electrodes; Electrochemical properties; Immersion calorimetry

In view of their electrical double-layer capacitance which can be as high as 150–200 F g^{−1}, templated carbons have received much attention in recent years, e.g. Ref. [1–4]. Their electrochemical performances may be compared with those of classical activated carbons, but the high production costs are a major obstacle to their commercial use. On the other hand, a better understanding of the performances of templated carbons may also provide an insight into the role of mesoporosity in supercapacitors based on activated carbons. The latter, depending on their preparation and the subsequent treatment, may possess a relatively important mesoporosity [5].

The aim of the present study is to show that the electrical double-layer capacitance (EDLC) of the mesoporous surface (pores wider than 2 nm) is practically the same as that observed for non-porous carbons. This approach should allow, later, a study of the specific contribution of microporosity to the EDLC. Since the approach based on S_{BET} can be misleading, in particular for microporous carbons, special care was taken in the structural characterization. Therefore, different and converging techniques were used to determine the surface areas, such as comparison plots, immersion calorimetry and DFT. This leads to specific capacitances in aqueous H₂SO₄ and KOH solutions close to the value of 0.130–0.150 F m^{−2} reported for non-porous carbons (graphite, graphitized carbon black, glassy carbons) [7,8].

This study is based on six templated mesoporous carbons (C-25-HT, C-50-HT, C-50-90-HT, C-50-100-HT, C-50-120-HT and C-50-3/7-HT). For comparison purposes, a commercial graphite (HSAG300) was also examined under the same experimental condition. The synthesis of the templated carbons has been reported elsewhere [4]. Basically, it was performed by impregnating different HMS silica samples with furfuryl alcohol or a 30:70 mixture with trimethylbenzene, followed by carbonization under nitrogen at 800 °C.

The porous structure of the carbons was analysed by N₂ adsorption at −195 °C (*Micromeritics ASAP 2010*) and by immersion calorimetry into benzene and 0.4 M phenol aqueous solutions at 20 °C [6].

The electrical double-layer capacitance was determined in two-electrode capacitors by galvanostatic charge–discharge voltage cycles from 0 to 0.8 V at a current density of 1 mA cm^{−2} (potentiostat–galvanostat *Autolab-Ecochimie PGSTAT 30*). The electrodes (8 mm in diameter) were made of a mixture of carbon (70 wt.%), polyvinylidene fluoride (25 wt.%) binder and carbon black (Super P, 5 wt.%). They were separated by glassy fibrous paper and placed inside a Swagelok-cell. The electrolytes were aqueous solutions of H₂SO₄ (2 M) and KOH (6 M). The two-electrode configuration provides information corresponding to the superposition of the behaviour of the carbon as cathode and anode but, on the other hand, it is the most reliable technique to know the performance of the carbon in a real capacitor.

* Corresponding author. Tel.: + 41 32 718 2400.

E-mail address: fritz.stoeckli@unine.ch (F. Stoeckli).

3014

Letters to the Editor / Carbon 43 (2005) 3002-3039

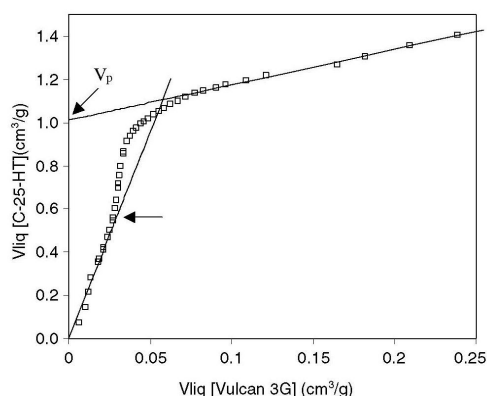


Fig. 1. N_2 comparison plot for C-25-HT, the reference being Vulcan 3G [13]. The arrow indicates the beginning of the mesopore filling.

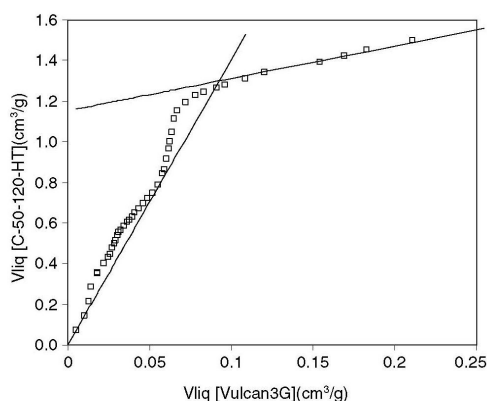


Fig. 2. N_2 comparison plot for C-50-120-HT, the reference being Vulcan 3G [13]. The plot suggests the presence of some microporosity, followed by important mesoporosity.

it appears that in some cases S_{BET} overrates the surface area of the carbons. As a first and good approximation, one may therefore use the average total surface area $S_{average} = (S_{comp} + S_{phenol} + S_{benzene} + S_{DFT})/4$.

As shown in Table 1, $S_{average}$ leads to a specific double-layer capacitance C_0 at low current density (1 mA cm^{-2}) around $0.125\text{--}0.145 \text{ F m}^{-2}$ for H_2SO_4 . These values are in good agreement with our own data for the HSAAG300 graphite, and with data reported in the literature [7,8]. For example, Beck and Dolta [8] report values between 0.133 and 0.159 F m^{-2} for high surface area carbon blacks, using $12 \text{ M } H_2SO_4$ as electrolyte. One may therefore assume that the specific capacitance of mesoporous carbons for H_2SO_4 solutions

is close to 0.140 F m^{-2} . Similar results are obtained for 6 M KOH , where the average value for C_0 is around 0.120 F m^{-2} and somewhat smaller than for $2 \text{ M } H_2SO_4$. Carbon C-50-100-HT, which contains some microporosity, is a limiting case, as preliminary results suggest higher contributions to the EDLC from the internal surface of predominantly microporous carbons [17].

It is also interesting to note that for the carbons of Table 1, $C_0 [\text{F g}^{-1}]$ and $-\Delta_f H(C_6H_6) [\text{J g}^{-1}]$ are proportional (the ratio $C_0/(-\Delta_f H(C_6H_6))$ is near 1.0 for $2 \text{ M } H_2SO_4$ and 6 M KOH). This is not too surprising since both quantities are surface properties of the materials. A similar correlation has also been observed for microporous carbons [17] and it will be investigated in more detail.

Conclusions

The present study suggests that exclusively mesoporous templated carbons, like non-porous carbons, contribute to the double-layer capacity C_0 through the extent of their surface area with average values around 0.140 F m^{-2} and 0.120 F m^{-2} for $2 \text{ M } H_2SO_4$ and 6 M KOH solutions, respectively. By extension, in the case of activated carbons this should also apply to the contribution from mesoporosity and from the external surface area S_e to the overall capacitance C_0 . However, as suggested by preliminary investigations, one may expect a more complex contribution from the micropores to the capacitance of templated carbons.

In all cases, the determination of the real surface area remains an important issue and it appears that it should not be limited to S_{BET} alone, as it may lead to wrong conclusions. The combination of independent techniques is therefore advisable.

Acknowledgment

The financial support provided by the Spanish MCyT (MAT2002-00059) is gratefully acknowledged.

References

- [1] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. Carbon 2001;39:937–50.
- [2] Vix-Guterl C, Frackowiak E, Jurewicz K, Friebe M, Parmentier J, Béguin F. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. Carbon 2005;43:1293–302.
- [3] Barbieri O, Hahn M, Herzog A, Koetz R. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. Carbon 2005;43:1303–10.

- [4] Sevilla M, Álvarez S, Fuertes AB. Synthesis and characterization of mesoporous carbons of large textural porosity and tunable pore size by templating mesostructured HMS silica materials. *Micropor Mesopor Mater* 2004;74:49–58.
- [5] Bansal RC, Donnet JB, Stoeckli F. *Active carbon*. New York: Marcel Dekker; 1988. p. 1–14, 119–62.
- [6] Stoeckli F, Centeno TA. On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon* 2005;43:1184–90.
- [7] Kinoshita K. *Carbon electrochemical and physicochemical properties*. New York: John Wiley; 1988. p. 293–5.
- [8] Beck F, Dolta M. Fluorine-free binders for carbon black based electrochemical supercapacitors. *J Appl Electrochem* 2001;31: 517–21.
- [9] Stoeckli F. In: Patrick J, editor. *Porosity in carbons—characterization and applications*. London: Arnold; 1995. p. 67–97.
- [10] Stoeckli F. Dubinin's theory and its contribution to adsorption science. *Russian Chem Bull Int Ed* 2001;50:2265–70.
- [11] Stoeckli F, Guillot A, Slasli AM, Hugli-Cleary D. Microporosity in carbon blacks. *Carbon* 2002;38:211–5.
- [12] Stoeckli F, Guillot A, Slasli AM, Hugli-Cleary D. The comparison of experimental and calculated pore size distributions in activated carbons. *Carbon* 2002;38:383–8.
- [13] Rouquérol F, Luciani L, Llewellyn Ph, Denoyel R, Rouquérol J. *Traité d'Analyse et Caractérisation-Texture des matériaux pulvérulents*. Paris: Editions Techniques de l'Ingénieur; 2004. p. 1–24.
- [14] Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption, surface area and porosity*. New York: Academic Press; 1982. p. 94–105.
- [15] Kaneko K, Ishii C, Ruike M, Kuwabara H. Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. *Carbon* 1992;30:1075–88.
- [16] Setoyama N, Suzuki T, Kaneko K. Simulation study of the relationship between a high-resolution α_s -plot and the pore size distribution for activated carbons. *Carbon* 1998;36: 1459–67.
- [17] Centeno TA, Stoeckli F. On the specific double layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties. *J Power Sources*, in press.

Synthesis of carbon nanotubes over rare earth zeolites at low temperature

Guojun Yu ^{a,b}, Jinlong Gong ^{a,*}, Dezhong Zhu ^a, Suixia He ^a, Zhiyuan Zhu ^a

^a Shanghai Institute of Applied Physics, CAS, P.O. Box 800-204, Shanghai 201800, China

^b Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, China

Received 25 February 2005; accepted 17 June 2005

Available online 8 August 2005

Keywords: Carbon nanotubes; Chemical vapor deposition; Electron microscopy

Carbon nanotubes (CNTs) have become one of the research focuses in current nanoscience for their unique properties and wide applications, since their first synthesis by Iijima [1]. Of the variety of methods used to synthesize CNTs, catalyzed chemical vapor deposition (CVD) represents the current method of choice. However, although the previous catalyzed CVD methods have offered the benefit of significantly lower deposition temperatures than arc-based techniques [1], the common temperature range of 600–1000 °C is necessary. Hence, there is much current interest in lowering the growth temperature of the CNTs. Hofmann et al. [2] prepared so-called CNTs at 120 °C by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), but the CNTs are actually

carbon nanocorns. Xie and coworkers [3,4], Qian and coworkers [5] and Fahlman and coworkers [6] also reduced the synthesis temperatures greatly, but the synthesis conditions are very rigorous and the yield of the CNTs is very low due to using a supercritical reactor. To our knowledge, microwave assisted PECVD synthesis at 370 °C by Ting and Liao [7] is the only report of low temperature and high yields growth of the CNTs. In the case of thermal CVD method which requires much higher activation energy than the PECVD method [2], there is not any report on synthesis of the CNTs at low temperature. In this letter, we report the highly efficient synthesis of CNTs at low temperatures using thermal CVD method. We found that rare earth zeolite (REZ) is a novel supporter with which the CNTs can efficiently grow even at 330 °C.

Catalysts were prepared by dispersing nickel formate and ammonium molybdate onto the REZ (supported by Wenzhou Huahua Group Co.) (Both loadings of Ni and

* Corresponding author. Address: Shanghai Institute of Applied Physics, CAS, P.O. Box 800-204, Shanghai 201800, China. Tel./fax: +86 21 59552539.

E-mail address: gongjinlong@sinap.ac.cn (J. Gong).



Performance of templated mesoporous carbons in supercapacitors

M. Sevilla^a, S. Álvarez^a, T.A. Centeno^{a,*}, A.B. Fuertes^a, F. Stoeckli^b

^a Instituto Nacional del Carbón-C.S.I.C., Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

^b IMT-Chimie des Surfaces, Université de Neuchâtel, Rue Emile Argand 11, CH-2009 Neuchâtel, Switzerland

Received 3 August 2006; received in revised form 28 September 2006; accepted 29 September 2006

Available online 2 November 2006

Abstract

By analogy with other types of carbons, templated mesoporous carbons (TMCs) can be used as supercapacitors. Their contribution arises essentially from the double layer capacity formed on their surface, which corresponds to 0.14 F m^{-2} in aqueous electrolytes such as H_2SO_4 and KOH and 0.06 F m^{-2} for the aprotic medium $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ in CH_3CN . In the case of a series of 27 TMCs, it appears that the effective surface area determined by independent techniques can be as high as $1500\text{--}1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and therefore exceeds the value obtained for many activated carbons (typically $900\text{--}1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). On the other hand, the relatively low amount of surface oxygen in the present TMCs, as opposed to activated carbons, reduces the contribution of pseudo-capacitance effects and limits the gravimetric capacitance to $200\text{--}220 \text{ F g}^{-1}$ for aqueous electrolytes. In the case of non-aqueous electrolyte, it rarely exceeds 100 F g^{-1} .

It is also shown that the average mesopore diameter of these TMCs does not improve significantly the ionic mobility compared with typical activated carbons of pore-widths above $1.0\text{--}1.3 \text{ nm}$.

This study suggests that activated carbons remain the more promising candidates for supercapacitors with high performances.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Mesoporous carbon; Template; Activated carbon; Surface areas; Capacitor

1. Introduction

Electrochemical capacitors [1] have generated wide interest in recent years for use in high power applications where high cycle efficiency and long cycle life are also required. One strategy for increasing the energy density stored in the electric double layer is the use of high surface area electrodes such as activated carbons (AC). These solids are essentially nanoporous, with locally slit-shaped cavities between 0.4 and 2.0 nm and relatively high internal surface areas, typically in the range of $700\text{--}1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Moreover, a careful selection of precursors and suitable activation protocols may lead to areas of approximately $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [2,3].

It has been shown, that under the most favourable conditions, activated carbons can lead to gravimetric capacitances as high as 300 F g^{-1} for aqueous H_2SO_4 or KOH electrolytes. However, various studies [4–8] have pointed out the limitations of these materials for high power applications. For example, it has been

reported that ionic motion may be hindered in narrow nanopores, which reduces the rate of energy delivery. This property, which is one of the advantages of electrical double layer capacitors (EDLCs), may therefore not be fully achieved. Furthermore, in the case of non-aqueous electrolytes such as $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ in CH_3CN , both charge storage and energy delivery rates can be limited by the size of the ions [5,9–11]. It is therefore believed that high-surface-area templated carbons with a porosity formed almost exclusively by mesopores could be potentially more advantageous as EDLCs electrodes than activated carbons.

Research on the tailoring of the porous structure of active carbons for more demanding applications has been intensive in recent years. Thus, the classical activation procedures have been specifically adapted by using techniques such as the carbonization of polymer blends, doping the carbon precursors with heteroatoms, intercalation, and modified activation procedures [2,12,13]. However, a refined control of the pore size distribution and pore connectivity has not yet been achieved [12,13].

Recently, the templating technique has been described in the literature as an alternative procedure for manufacturing porous carbons with well-defined structural characteristics (surface area, pore volume, pore size distribution, particle size, etc.)

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: teresa@incar.csic.es (T.A. Centeno).

[12,14–22]. Their synthesis is achieved by the filling of the pore system of an inorganic matrix with a carbon precursor and the subsequent carbonization of the composite. The inorganic template is finally removed by dissolving it in HF. Following this replication technique, porous carbons with narrow pore size distributions, almost exclusively in the mesopores range and with high specific surface areas, have been obtained from mesostructured silica materials [16–22].

Several studies have suggested promising properties of templated mesoporous carbons (TMC) when used in EDLC systems [23–33], but at the present stage the absence of a systematic analysis does not allow a reliable correlation between the structural characteristics of these materials and their capacitive behaviour. In fact, this approach is of prime importance for the design of carbon electrodes and electrochemical capacitors with improved performances.

The present study shows that a reliable characterization of the textural properties of templated mesoporous carbons allows a better understanding of their electrochemical ability for charge accumulation. Additionally, the possible technological and commercial advantages of TMC-based capacitors have been assessed by comparing them with classical activated carbons and it appears that the latter remain better candidates for supercapacitors. This is mainly due to the fact that activated carbons possess more surface functionalities than TMCs.

2. Experimental

2.1. Preparation of the templated mesoporous carbons

A series of mesoporous carbons, widely differing in their porosity, was produced by inverse replication of mesoporous silica with tunable textural characteristics. Details about the preparation procedure and porous structure of the materials used as templates can be found elsewhere [17–21]. In a typical synthesis, mesoporous carbons were prepared by impregnating the pore system of the silica with paratoluenesulfonic acid (0.5 M in ethanol) as polymeric catalyst. Subsequently, furfuryl alcohol was added until incipient wetness, or until complete the pore volume of the silica. The nanocomposites were cured in air at 80 °C for 15 h in order to induce the polymerization of furfuryl alcohol and the material was carbonised in nitrogen at 800 °C. The porous carbon itself was obtained by dissolving the silica framework in 48% HF at room temperature. Finally, all carbons were heated for 2 h at 1000 °C in an inert atmosphere, in order to increase their electrical conductivity.

The samples of series CG (see Table 1) correspond to graphitized porous templated carbons. They were obtained by impregnating the freshly prepared carbons with a metallic salt and subjecting them to a further heat treatment at 900 °C in nitrogen. Finally, the metallic particles were removed by washing the carbons with an acidic solution.

Carbons CGRF-1 and CGRF-11 were obtained with phenolic resin as carbon precursor. Their characteristics have already been described in a previous study [22].

2.2. Characterization of the textural and chemical properties of the carbons

The main textural properties of the carbons have already been reported elsewhere [17–22].

In the present study, special care has been taken, in order to provide a reliable assessment of the surface area of templated mesoporous carbons. Therefore, different techniques were used [3,33–35]. The solids were characterized by the standard techniques based on N₂ adsorption–desorption isotherms at 77 K (Micromeritics ASAP 2010) and immersion calorimetry at 293 K (Tian-Calvet-type calorimeter). The analysis of the nitrogen isotherms by different methods such as the BET equation, the comparison plot based on the reference nitrogen isotherm for Vulcan 3G and the DFT method, assuming cylindrical pores, led to independent assessments of the surface of the carbons. This data was further cross-checked with the corresponding enthalpies of immersion of the carbons into benzene and into dilute aqueous solution of phenol (0.4 M) [34]. The latter approach provides the total surface area on the basis of specific enthalpies of immersion of -0.114 J m^{-2} for benzene and -0.109 J m^{-2} for phenol adsorbed selectively from an aqueous solution onto the carbon surface, where it forms a monolayer. The amount of oxygen found on the surface of TMCs was obtained by a technique based on the measurement of the enthalpy of immersion of the carbons into water. The details of the experimental procedures can be found in the relevant Refs. [3,33–35].

2.3. Analysis of the electrochemical properties of the carbons

Capacitors were assembled in two-electrode Swagelok-type cells. The electrodes were prepared as composites by pressing a mixture of the active material (75 wt%), polyvinylidene fluoride as binder (20 wt%) and a carbon black (Super P, 5 wt%). The preparation of the electrodes with TMCs required a particular care and, in some cases, the PVDF content was 25% to obtain handled items. Then, cylindrical pellets of 8 mm in diameter and 300–400 μm in thickness were obtained. The positive and negative electrodes of comparable mass, ranging from 8 to 10 mg were electrically isolated by a glassy fibrous separator. Stainless steel Hastelloy C-240 rods have been used as current collectors. Two aqueous media, 2 M H₂SO₄ and 6 M KOH, were used as electrolytes, as well as an aprotic 1 M solution of (C₂H₅)₄NBF₄ in CH₃CN (The latter will be referred to as TEABF₄/AN). The electrochemical characterization was performed in an potentiostat/galvanostat Autolab-Ecochemie PGSTAT30 by cyclic voltammetry technique at scan rates from 1 to 50 mV s⁻¹ and galvanostatic charge/discharge cycles at current densities between 1 and 100 mA cm⁻². The voltage ranged from 0 to 0.8 V for aqueous electrolytes and between 0 and 2 V for organic medium. The specific capacitance, *C*, was expressed as Farad per gram of carbon in the electrode.

Table 1
Structural characteristics of the templated carbons

Templated carbon	Silica template	V_p (cm ³ g ⁻¹)	D_{KJS}^a (nm)	E_0 (kJ mol ⁻¹)	S_{total}^b (m ² g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Pore structure	Particle morphology	Particle size (μm)	Reference
C60-HT	SBA-12	1.07	2.4	16.7	1468	1810	Cubic 3D ordered	Spherical	2–8	[18]
CE8-HT	SBA-16	1.19	3.5	16.4	1544	1820	3D, low order	Spherical	2–8	[18]
C68b-HT	SBA-16	1.95	8.0	16.8	1536	1510	3D, low order	Spherical	2–8	[17]
C82-HT	SBA-11	1.74	2.6 + 16	16.8	1364	1810	3D, disordered	Irregular	2–8	[17]
CE1-HT	SBA-16	1.87	2.8 + 43	17.1	1464	1530	3D, low order	Agglomerates	0.2–0.5	[18]
C91-HT	SBA-16	1.65	3.5 + 24	16.2	1478	1620	3D, low order	Agglomerates	0.01–0.02	[18]
CZ16-HT	MSU-1	1.75	2.7 + 7	13.8	1561	2610	Wormhole	Spherical	2–8	[19]
CZ17-HT	MSU-1	1.33	2.9	16.2	1560	1930	Wormhole	Spherical	2–8	[19]
CZ34-HT	MSU-1	1.94	3.6	15.6	1425	1940	Wormhole	Spherical	2–8	[19]
CZ53b-HT	MSU-1	1.81	3.2 + 14	16.9	1237	1760	Wormhole	Spherical	2–8	[19]
CZ42-HT	MSU-1	1.72	6.6 + 26	17.1	1266	1350	Wormhole	Spherical	2–8	[19]
CZ35-HT	MSU-1	2.0	9.2 + 32	16.6	1251	1340	Wormhole	Spherical	2–8	[19]
CZ71-HT	MSU-1	2.36	9.5 + 28	15.4	1393	1450	Wormhole	Spherical	2–8	[19]
CW20-HT	MSU-1	1.68	3.5	17.5	1305	1310	Wormhole	Agglomerates	0.1–0.3	–
CW16-HT	MSU-1	1.78	3.6	18.5	1215	1230	Wormhole	Agglomerates	0.1–0.3	–
C-25-HT	HMS	1.91	2.1	13.7	1184	2250	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
C-50-HT	HMS	2.51	2.3	14.9	1206	2340	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
C-65-HT	HMS	2.09	2.7	14.7	1529	2060	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
C-90-HT	HMS	2.35	3.4	16.5	1480	1720	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
C-50-90-HT	HMS	1.87	3.5	13.6	1276	1500	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
C-50-100-HT	HMS	1.81	3.9	16.7	1209	1410	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
C-50-120-HT	HMS	1.83	6.4	16.9	1251	1330	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
C-50-3/7-HT	HMS	1.69	2.5 + 5.5	14.2	1389	2060	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
C-50-5/5-HT	HMS	2.28	2.2 + 4.8	15.7	1483	1780	Wormhole	Spherical	0.07–0.25	[21]
CG-1	HMS	0.61	–	19.0	346	356	Graphitic + amorphous	Agglomerates	–	–
CGRE-1	Xerogel	0.35	2.8 + 6.9	19.4	313	335	Graphitic + amorphous	Agglomerates	–	[22]
CGRE-11	Xerogel	0.77	3.4 + 13	18.9	991	846	Graphitic + amorphous	Agglomerates	–	[22]

^a Maximum/a of pore size distribution(s) (diameter of cylindrical pores).

^b $S_{total} = (S_{comp} + S_{phenol} + S_{benzene} + S_{DFT})/4$.

3. Results and discussion

3.1. Porosity of the templated mesoporous carbons

A variety of templated carbons with narrow PSDs in the mesopore range were investigated (Table 1). As reported earlier [17–22], the size of the pores was selected by choosing the appropriate silica template. For the sake of clarity, the pore size distributions of typical samples are shown in Fig. 1. Carbons C-65-HT and C-50-120-HT display narrow and unimodal pore size distributions with average pore diameters around 2.7 and 6.4 nm, respectively. On the other hand, some TMCs display a second and wider pore system, consisting of mesopores between 5 and 30 nm. For example, sample CZ53b-HT, also shown in Fig. 1, has a bimodal pore size distribution with maxima near 3.2 and 14 nm.

The classical analysis of N_2 adsorption isotherm following Dubinin's theory [3] provides information on the possible presence of micropores in the templated carbons. As described in detail elsewhere [3,33,35], values of Dubinin's characteristic energy E_0 below 15–16 kJ mol⁻¹ suggest the absence of any significant microporosity in TMCs such as CZ16-HT, CZ34-HT, CZ71-HT and C-25-HT (Table 1). The domain of 15–16 kJ mol⁻¹ itself corresponds to transition pores between supermicropores and mesopores in which often no capillary condensation occurs. On the other hand, values of E_0 above 17 kJ mol⁻¹ reflect the presence of micropores (The higher E_0 , the smaller the micropore size [3,35]). It should be pointed out that the contribution of microporosity to the overall porosity is highest for the three carbons of series CG (around 45%), with an average width around 1.4 nm ($E_0 \sim 19$ kJ mol⁻¹).

It has been reported [35] that the specific surface areas estimated from the analysis of the nitrogen isotherms by the comparison plot (S_{comp}) and DFT (S_{DFT}) were in good agreement with the values obtained from the technique outlined by Stoeckli et al. [3,34,35], based on the enthalpy of immer-

sion into dilute aqueous solution of phenol (S_{phenol}). Following an earlier study dealing with exclusively mesoporous carbons [33], where the enthalpy of immersion into benzene ($S_{benzene}$) also provides information on the surface area itself, the average surface area obtained from the four different techniques, $S_{total} = (S_{comp} + S_{phenol} + S_{benzene} + S_{DFT})/4$, provides a reliable assessment of the surface area.

A first inspection of Table 1 shows that 1500–1600 m² g⁻¹ seems to be a realistic upper-bound for specific surface area of templated mesoporous carbons. However, as observed for activated carbons [29,33,35], it appears that in the case of TMCs the BET-based surface area can also be much higher than the other four values. For example, for carbon CZ16-HT the average surface S_{total} is 1561 m² g⁻¹, against 2610 m² g⁻¹ for S_{BET} . The latter is obviously too high and may lead to erroneous specific properties related to this surface area (for example EDLCs expressed in F m⁻²).

3.2. Electrochemical properties of templated mesoporous carbons

3.2.1. Specific capacitance at low current density

The capacitance of an EDLC electrode is expected to be proportional to the surface area of the solid, since it provides the interface for the electrochemical double layer. However, attempts to find a clear linear relationship between the gravimetric capacitance and surface areas, in particular S_{BET} , have not been conclusive, as the specific capacitance (F m⁻²), may vary strongly from carbon to carbon [5,36,37]. This has been explained by different authors, who suggest that a large fraction of the carbon surface area is not accessible to the electrolyte ions and, consequently, the experimental capacitance (F g⁻¹) of these materials depends strongly on the pore size distribution and the connectivity between the pores [5,23–25,31,32,36]. In this context, many studies have been carried out to determine the optimum pore size distribution for the diffusion of the solvated ions within the carbon framework.

It has also been suggested that the capacitive behaviour of highly activated carbons is dominated by the electronic properties of the solid, rather than by the properties on the solution side of the double layer. For example, Kötter et al. [38,39] ascribed the gravimetric capacitance limitation observed for active carbons with BET-surface areas above 1000 m² g⁻¹ to a space constriction for charge accommodation into the thin pore walls.

As shown in Fig. 2, for templated carbons with surface areas of less than approximately 1000 m² g⁻¹ the electrical capacitance in 2 M H₂SO₄ at low current density (~ 1 mA cm⁻²), C_0 , seems to increase linearly with both S_{BET} and S_{tot} , the two being similar. On the other hand, for higher BET surface areas, C_0 visibly levels off. The use of S_{tot} leads to an average value of 0.13–0.14 F m⁻² for the aqueous H₂SO₄ and a similar value is suggested by a limited number of experiments with KOH. These specific capacitances are similar to the values obtained for exclusively mesoporous carbons [33] and for non-porous carbons (graphite, graphitized carbon black, glassy carbons) [40]. It also appears that the contribution from the microporous sur-

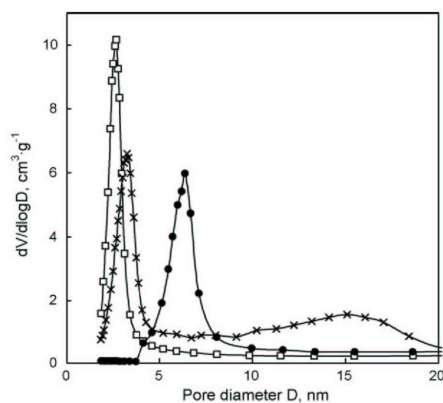


Fig. 1. Pore size distributions for templated mesoporous carbons C-65-HT (□), CZ53b-HT (×) and C-50-120-HT (●).

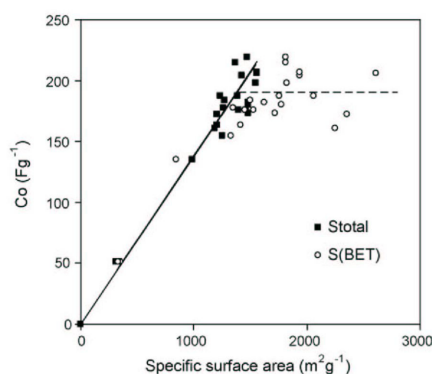


Fig. 2. Variation of the specific capacitance (1 mA cm^{-2}) of templated mesoporous carbons with the total surface area (■) and the BET-surface area (○) in $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

face of the templated carbons to C_0 does not differ from that of larger pores (meso- and macropores).

An overall assessment combining the data from the present work with data reported by other authors leads to the conclusion that the specific capacitance for TMCs is generally in the range $130\text{--}180 \text{ F g}^{-1}$ in aqueous electrolytes. On the other hand, $200\text{--}220 \text{ F g}^{-1}$ seems to be the upper limit for this type of electrolyte [24–33]. This limit is in agreement with the expected value based on $1500\text{--}1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ as a realistic upper-bound for the specific surface area of templated mesoporous carbons (see Section 3.1).

TMCs have higher specific surface areas than many activated carbons and therefore, they may be potentially interesting candidates for use in supercapacitors. However, as seen in Fig. 3a and b based on our data and on data from the literature [25,41,42,44], the specific capacitance in the aqueous H_2SO_4 and KOH electrolytes is significantly higher for many activated carbons having lower specific surface areas. As shown recently [41–43], their better performance is due to the fact that certain oxygen-containing surface complexes also contribute to C_0 in the form of a pseudo-capacitance, to be added to the purely double layer capacitance associated with the surface area [1,5,41–43]. The groups responsible for this contribution are those which desorb as CO in thermally programmed desorption (TPD) and correspond to exposed edges or indentations in the carbon structure. For the H_2SO_4 electrolyte, their contribution is approximately $63 \text{ F per meq}^{-1}$ of [CO], whereas the contribution of the basal plane to the EDLC is approximately 0.080 F m^{-2} . Assuming a surface area of $50 \text{ m}^2 \text{ per meq}^{-1}$ of [CO], which corresponds to 1.3 F m^{-2} , it appears that the capacitance of 0.140 F m^{-2} observed for templated mesoporous carbons corresponds to 5% of the surface, occupied by these groups. It follows that the higher values of C_0 (up to $0.250\text{--}0.260 \text{ F m}^{-2}$) obtained for certain activated carbons, reflect the higher proportion of accessible edges in these carbons, as opposed to templated or non-porous carbons. In the case of PX-21, a KOH activated carbon with a total oxygen content of 9.4 and 8 mmol g^{-1} of surface oxygen,

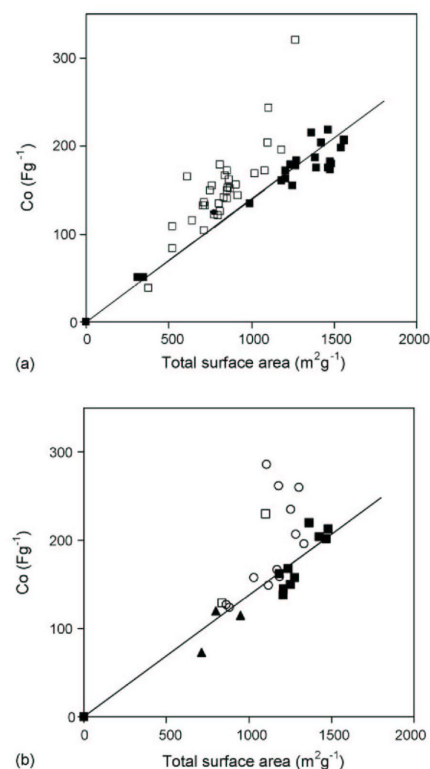


Fig. 3. Variation of the specific capacitance (1 mA cm^{-2}) in $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (a) and 6 M KOH (b) electrolytes with the total surface area for templated mesoporous carbons of Table 1 (■) and from Ref. [25] (▲) and activated carbons from Refs. [41,42] (□) and [44] (○). The line through the origin corresponds to a linear best fit for the TMCs.

the groups contributing to C_0 occupy approximately 13% of the total surface area [41].

As shown in Fig. 3b, based on our data, as well as isolated data reported in the literature [25,41,42,44], a pattern similar to that of H_2SO_4 applies to the 6 M KOH electrolyte.

The foregoing results indicate that the templated mesoporous carbons investigated in this study behave in aqueous media essentially as double-layer capacitors, due to their smaller density of surface functionalities. As a consequence, and in view of the relatively large contribution of CO-desorbing groups to the total capacitance (approximately $60\text{--}65 \text{ F per meq}^{-1}$ of [CO]), the larger surface area of TMCs is not sufficient to compete with activated carbons.

Different authors have recently suggested the use of precursors containing functional groups, in order to increase the specific capacitance of templated carbons. For example, Kodama et al. [28] and Frackowiak et al. [45] reported higher capacitances for carbons containing residual nitrogen from the precursor. Increased performances have also been reported for sucrose-

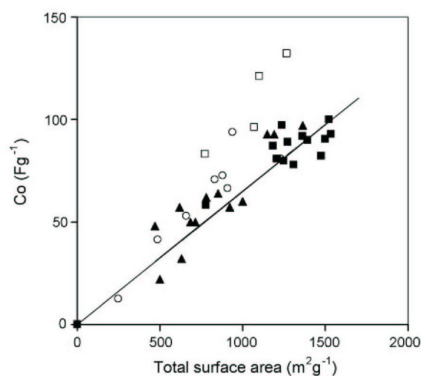


Fig. 4. Variation of the specific capacitance (1 mA cm^{-2}) in $1 \text{ M TEABF}_4/\text{AN}$ electrolyte with the total surface area for templated mesoporous carbons of Table 1 (■) and from Refs. [25–27] (▲) and activated carbons from Refs. [39] (○) and [41,42] (□). The line through the origin corresponds to a linear best fit for the TMCs.

based TMCs [25–27], obviously due to the higher oxygen content of the precursor.

In the case of a non-aqueous electrolyte such as $1 \text{ M TEABF}_4/\text{AN}$, the series of TMCs shown in Table 1 leads to specific gravimetric capacitances which are significantly lower than those obtained in aqueous media (they rarely exceed 95 F g^{-1}). As illustrated in Fig. 4, the specific capacitance C_0 also increases linearly with the specific surface area but, in this case, S_{total} leads to approximately 0.06 F m^{-2} as opposed to 0.14 F m^{-2} for the aqueous H_2SO_4 and KOH electrolytes. This ratio is in agreement with data reported by other authors [25–27] for TMCs with pore sizes around 3–4 nm and BET surface areas up to $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Although these areas may be questioned, a good fit to the general pattern is observed.

As seen in Fig. 4, the specific capacitances of activated carbons in the aprotic electrolyte tend to be higher than the capacitances of the TMCs with similar surface areas. This may again indicate a higher pseudo-capacitance effect, rather than hindered accessibility in the mesopores. The latter may be ruled out, since experiments based on immersion calorimetry indicate that pores wider than approximately 1 nm are accessible to the electrolyte. The effect of other factors on the EDLC properties should be considered, such as affinity to electrolytic solution, wettability, conducting properties, and intrinsic properties of electrodes themselves.

Finally, a systematic analysis based on H_2SO_4 , KOH and TEABF_4/AN electrolytes, suggests that for low current densities, the capacitance does not depend significantly on the average pore diameters of the mesoporous carbons. The analysis of data found in the literature [25–27,29] shows that the same pattern applies to other templated carbons and no improvement is detected for carbons with larger pore sizes (e.g. carbon C65b-HT, with a pore size around 8 nm) or having bimodal pore size distributions (e.g. carbon CZ71-HT).

3.2.2. Evolution of electrical capacitance with current density

Recently, some authors have emphasized the ability of new advanced mesoporous carbons to store large amounts of energy with faster charge propagation than that achieved by microporous carbons [23–32]. It has been reported that the former suit the size of the electrolyte ions and enhance the EDLC performance at high rate.

Fig. 5a illustrates the evolution of normalised specific capacitance (C/C_0) with current density d for TMCs and for activated carbons in $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ electrolyte. The slight relative decrease in C/C_0 for templated mesoporous carbons (around 15% at 10 mA cm^{-2} and 30% at 100 mA cm^{-2}) confirms that the ion mobility is facilitated and the formation of an effective double-layer occurs even at high current density.

The comparison of the performance of TMCs with unimodal pore size distributions centered at 2.3 nm (C-50-HT), 3.9 nm (C-50-100-HT), 6.4 nm (C-50-120-HT) and 8.0 nm (C65b-HT) reveals no significant influence of the pore dimensions on the

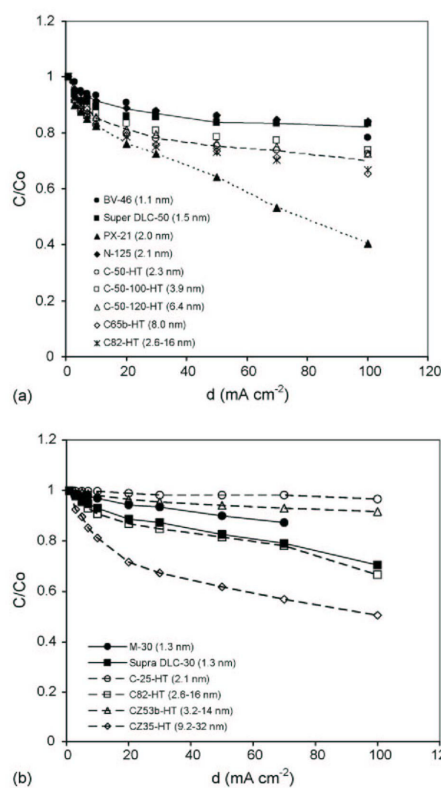


Fig. 5. Decrease of the normalized specific capacitance (C/C_0) with increasing current density d in $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (a) and $1 \text{ M TEABF}_4/\text{AN}$ (b). The average pore sizes of the carbons are given in brackets.

evolution of the specific capacitance with current density. Furthermore, the enhancement of the accessibility reported for bimodal pore size distributions [46], is not confirmed by the present study. This is illustrated by TMC C82-HT, where the additional system of larger pores has no influence on the general pattern.

The profiles shown in Fig. 5a may also lead to the conclusion that TMCs with a narrow pore size distribution around 2–3 nm optimize the supercapacitor performance in aqueous media. However, the detailed analysis of the performance of microporous activated carbons with average micropore size of 1.1 nm (BV-46), 1.5 nm (Super DLC-50) and 2.1 nm (N-125) shows that the diffusion of aqueous ions is not strongly hindered in this type of microporous network. In fact, their capacitive behaviour at high current density even appears to be somewhat better than that observed for mesoporous carbons.

As shown elsewhere [37,41,42], for porous carbons obtained by strong activation, the motion of ionic species depends, to some extent, on the pore width but the large amount of CO₂-generating groups in TPD has a predominant effect on the discharge rate of the devices. For example, this is the case for the KOH-activated carbon PX-21, which has an average micropore size around 2.0 nm and an oxygen content of 8 mmol g⁻¹. As the current density increases, the capacitance of PX-21 drops whereas the active carbon N-125 with a similar micropore width (2.1 nm) but only 0.22 mmol g⁻¹ of oxygen, retains about 80% of their initial capacitance even at 100 mA cm⁻². The same applies for activated carbons BV46 and Super DLC-50 with average micropore sizes of 1.1 and 1.5 and oxygen contents of, respectively, 0.32 and 0.98 mmol g⁻¹.

A closer examination of the data suggests that the better performance at high current density reported for templated mesoporous carbons compared to some highly activated carbons should not be ascribed exclusively to differences in structural properties. The lower total oxygen content found on the surface of the TMCs obtained by carbonization alone (~1.5 mmol g⁻¹) probably explains their good behaviour in aqueous electrolytes at high current densities.

Fig. 5b suggests a more complex behaviour in the case of the aprotic electrolyte TEABF₄/AN. The slight decrease in C/C_0 at 100 mA cm⁻² observed for TMCs with a pore size around 2–3 nm (C-25-HT and CZ53b-HT) suggests very promising rate capability in this electrolyte. However, decreases larger than 30% for samples with wider pores, such as CZ35-HT and C82-HT, clearly indicate that other factors must be considered beside the pore size distribution and/or the oxygen content. The latter may be neglected as far as all TMCs were prepared from the same precursor at 800 °C and have the same low oxygen content.

According to different authors, factors such as the length and the connectivity of the pores may play a role in the ions mobility during charging/discharging processes [5,47]. Furthermore, the size and/or the morphology of the particles may affect the TMCs/binder agglomeration in the aprotic medium and, therefore have an influence on the properties of the TMCs-electrodes.

3.2.3. Dependence between power output and energy density for TMC capacitors

Ragone-type plots, which relate power-density to achievable energy-density, have been used for comparative evaluation of the different carbons investigated in this study. The thickness and the mass of the electrodes were determined individually, and no significant change in the thickness of carbon electrode was observed for carbons with different specific surface areas. This thickness was around 300 μm for all electrodes. It follows that similar profiles (although with a scaling factor) were obtained by using either unit mass or unit volume.

The data was obtained with laboratory scale devices and it is likely that the performance would be improved by using a commercial set up. Obviously, there may be numerical changes, depending on the capacitor configuration, but the relative performances of the carbons can be derived from their behaviour under the same experimental conditions.

As illustrated by Fig. 6, Ragone-type plots display the usual ‘hooked’ shape corresponding to a fall-off of energy-density as the power drain is increased in the discharge of the capacitor. A specific energy between 3 and 5 Wh kg⁻¹ of active mass of templated mesoporous carbons is obtained with a 0.8 V aqueous capacitor. The use of non-aqueous electrolyte is preferred since the stored energy increases with the square of the operating voltage. Thus, one reaches values around 12–14 Wh kg⁻¹ for 2 V TEABF₄/AN capacitors. Although part of this increase is compensated by the higher resistance of the aprotic electrolyte [1,5], TMC-capacitors provide about 3.5 Wh kg⁻¹ at power in the 1200 and 5700 W kg⁻¹ range, whereas 2 M H₂SO₄ devices achieve power densities between 700 and 2500 W kg⁻¹ at 1 Wh kg⁻¹.

It must be pointed out that no clear correlation between the release of the stored energy and the pore size of the TMCs has been found yet. For example, Fig. 6 indicates a poor capacitor performance for carbons with large pore size, such as C65b-HT in 2 M H₂SO₄ or C82-HT in 1 M TEABF₄/AN. Furthermore,

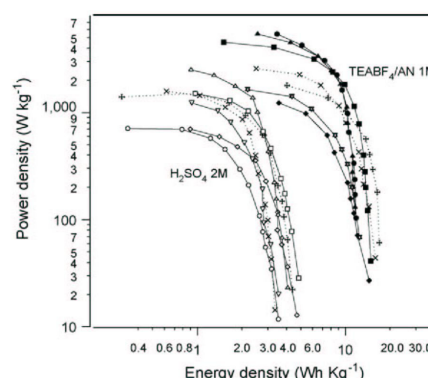


Fig. 6. Ragone-type plots for different carbons: active carbons: M-30 (+), Super DLC-30 (x) and templated mesoporous carbons: C-25-HT [2.1 nm] (○), C-65-HT [2.7 nm] (□), C-50-90-HT [3.5 nm] (Δ), C65b-HT [8.0 nm] (▽), C82-HT [2.6–16 nm] (◇), CZ35-HT [9.2–32 nm] (⊕). Open symbols for H₂SO₄ electrolyte and closed symbols for organic electrolyte.

the expected advantages for TMCs over ACs as electrodes in electrochemical capacitors are not obvious and the device corresponding to microporous carbons Super DLC-30 and M30, appear to have a similar reliability at high power to some TMCs.

From the foregoing it follows that the physico-chemical characteristics of carbons are not the only factors controlling the release of the stored electric energy and other properties such as the affinity for the electrolytic solution, wettability, conducting properties, device configuration and electrode processing should also be considered.

4. Conclusions

The systematic analysis of the supercapacitor performance of a variety of templated mesoporous carbons leads to the conclusion that:

- (a) These materials behave mainly as electrical double-layer capacitors through the extent of their total surface area. The average specific capacitances are around $0.130\text{--}0.140\text{ F m}^{-2}$ for 2 M H_2SO_4 and 6 M KOH electrolytes and 0.06 F m^{-2} for 1 M TEABF₄/AN.
- (b) For the present TMCs, based on the same carbon precursor, the pseudocapacitive contribution is negligible due to the low content of oxygen-containing surface groups.
- (c) It also appears that the contribution of the microporous surface of TMCs, if present at all, to the electrical capacitance does not differ from that of larger pores (meso- and macropores).
- (d) An overall assessment of the total surface area combining the data from N_2 adsorption and immersion calorimetry indicates that $1500\text{--}1600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ is a realistic upper-bound for templated mesoporous carbons. This means that the maximum gravimetric capacitance for most TMCs is limited to $200\text{--}220\text{ F g}^{-1}$ in aqueous electrolytes and in the case of a non-aqueous electrolyte such as 1 M TEABF₄/AN, it would not exceed 100 F g^{-1} .
- (e) A systematic analysis based on aqueous 2 M H_2SO_4 , 6 M KOH and 1 M TEABF₄/AN electrolytes suggests that at low current densities the specific capacitance of mesoporous carbons does not depend significantly on the pore width itself and that no improvement is achieved for carbons with pore size above than 2–3 nm.
- (f) A closer examination suggests that the better performance reported for templated mesoporous carbons at high current density d than for certain highly activated carbons, is not exclusively due to structural properties. It appears that the lower oxygen content ($\sim 1.5\text{ mmol g}^{-1}$) on the surface of the TMCs obtained by carbonization alone, and consequently the lower proportion of acidic groups, explains the improved EDLCs-performance at high current density in aqueous electrolyte. This is an advantage over activated carbons, which contain more acidic groups.
- (g) At this stage no clear correlation can be established between the release of the stored energy and the pore size of the present TMCs. It is likely that a number of other factors such as the affinity to electrolytic solution, wettability, conduct-

ing properties, device configuration, electrode processing must be considered in further studies.

- (h) From a general point of view, the expected advantages for TMCs over ACs as electrodes in electrochemical capacitors are not obvious.

Acknowledgements

The financial support provided by the Spanish MCyT (MAT2005-00262) is gratefully acknowledged. M. Sevilla and S. Alvarez thank the Spanish MCyT for their respective FPU (AP-2004-0027) and FPI (BES-2003-0134) grants.

References

- [1] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic, New York, 1999, p. 105.
- [2] F. Rodríguez-Reinoso, in: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Porous Solids*, vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 1766.
- [3] F. Stoeckli, in: J. Patrick (Ed.), *Porosity in Carbons—Characterization and Applications*, Arnold, London, 1995, p. 67.
- [4] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483.
- [5] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 39 (2001) 937.
- [6] C. Emmenegger, P. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, *J. Power Sources* 124 (2003) 321.
- [7] Y.J. Kim, Y. Horie, Y. Matsuzawa, S. Ozaki, M. Endo, M.S. Dresselhaus, *Carbon* 42 (2004) 2423.
- [8] J. Niu, W.G. Pell, B.E. Conway, *J. Power Sources* 156 (2006) 725.
- [9] M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, H. Hara, M.S. Dresselhaus, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A910.
- [10] B. Kastening, M. Heins, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2487.
- [11] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E. Lust, *J. Power Sources* 133 (2004) 320.
- [12] T. Kyotani, *Carbon* 38 (2000) 269.
- [13] M. Inagaki, *New Carbons—Control of Structure and Functions*, Elsevier, Amsterdam, 2000, pp. 124–134.
- [14] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677.
- [15] B. Sakintuna, Y. Yürüm, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2893.
- [16] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 478.
- [17] A.B. Fuertes, D.M. Nevskaya, *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 177.
- [18] A.B. Fuertes, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 3085.
- [19] S. Alvarez, A.B. Fuertes, *Carbon* 42 (2004) 433.
- [20] A.B. Fuertes, *Chem. Mater.* 16 (2004) 449.
- [21] M. Sevilla, S. Alvarez, A.B. Fuertes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 74 (2004) 49.
- [22] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Carbon* 44 (2006) 468.
- [23] S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2507.
- [24] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, *J. Power Sources* 122 (2003) 219.
- [25] K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, S. Saadallah, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Béguin, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 287.
- [26] C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Béguin, *Mater. Sci. Eng. B* 108 (2004) 148.
- [27] C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, *Carbon* 43 (2005) 1293.
- [28] M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, S. Nishimura, K. Kamegawa, *Mater. Sci. Eng. B* 108 (2004) 156.
- [29] H.Y. Liu, K.P. Wang, H. Teng, *Carbon* 43 (2005) 559.
- [30] W. Xing, S.Z. Qiao, R.G. Ding, F. Li, G.Q. Lu, Z.F. Yan, H.M. Cheng, *Carbon* 44 (2006) 216.
- [31] L. Li, H. Song, X. Chen, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5715.
- [32] L. Zhou, H. Li, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, Y. Meng, Y. Xia, D. Zhao, *Carbon* 44 (2006) 1581.
- [33] T.A. Centeno, M. Sevilla, A.B. Fuertes, F. Stoeckli, *Carbon* 43 (2005) 3012.
- [34] F. Stoeckli, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 17 (2001) 3301.

- [35] F. Stoeckli, T.A. Centeno, *Carbon* 43 (2005) 1184.
- [36] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 515.
- [37] T.A. Centeno, F. Stoeckli, *J. Power Sources* 154 (2006) 314.
- [38] F. Raimondi, G.G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2190.
- [39] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, *Carbon* 43 (2005) 1303.
- [40] K. Kinoshita, *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley, New York, 1988, pp. 293–295.
- [41] T.A. Centeno, F. Stoeckli, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 560.
- [42] T.A. Centeno, F. Stoeckli, in: V. Gupta (Ed.), *Recent Advances in Supercapacitors*, Transworld Research Network, Kerala, 2006, p. 57.
- [43] M.J. Bleda-Martínez, J.A. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Murallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 43 (2005) 2677.
- [44] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon* 44 (2006) 2498.
- [45] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, F. Béguin, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2209.
- [46] A.B. Fuertes, F. Picó, J.M. Rojo, *J. Power Sources* 133 (2004) 329.
- [47] G.J. Lee, S.I. Pyun, C.H. Kim, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 110.



Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons

Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes *

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

Received 29 April 2005; accepted 18 August 2005

Available online 5 October 2005

Abstract

Graphitic porous carbons with a wide variety of textural properties were obtained by using a silica xerogel as template and a phenolic resin as carbon precursor. The synthetic procedure used to prepare them was as follows: (a) infiltration of the porosity of silica by a solution containing phenolic resin, (b) carbonization of the silica-resin composite, (c) removal of the silica skeleton, (d) impregnation of the templated porous carbon with a metallic salt and (e) catalytic graphitization of the impregnated carbon by heat treatment at 900 °C. The graphitization of the carbons thus prepared varies as a function of the carbonization temperature used and the type of metal employed as catalyst (Fe, Ni or Mn). The porous characteristics of these materials change greatly with the temperatures used during the carbonization step. These graphitized carbons exhibit high electrical conductivities up to two orders larger than those obtained for the non-graphitized samples.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Porous carbon; Carbonization; Graphitization; Adsorption; Electrical properties

1. Introduction

Widespread attention has recently been paid to the preparation of mesoporous carbons through a template approach using mesoporous silica hosts [1–3]. These carbons are of great interest for certain emergent applications, such as the adsorption/catalysis of large molecules or for energy storage in double-layer capacitors. Furthermore, the use of templated carbons and other novel forms of carbons (i.e. nanofibers, nanotubes, hollow nanospheres, etc) as catalytic supports in polymer–electrolyte membrane fuel cells has also generated considerable attention [3–7]. It has been proved that the characteristics of the support are of considerable importance for attaining a high dispersion and the stability of the noble metal catalyst particles. The key properties of a carbon electrocatalytic support are: (a) a high crystallinity (good electrical conductivity), (b) a relatively large surface area and (c) an open and accessible

porosity. The classical active carbons have an amorphous framework and, in consequence, a poor electrical conductivity. They are therefore unsuitable for the function of electrocatalytic supports. Carbon black is the most frequently employed electrocatalytic support at present, but other forms of carbon, that have recently been developed, such as carbon nanotubes [4], carbon nanofibers [5], carbon nanocoils [6] or carbon nanocapsules [7] have proved to be better supports for electrocatalysts. These types of nanocarbons have a good electrical conductivity but, in general, they exhibit a poor pore development.

Carbon materials containing graphitic structures can be obtained at relatively low temperatures (<1000 °C) by means of heterogeneous graphitization carried out with the aid of catalysts (i.e. Fe, Co, Ni, Mn, etc) [8–16]. These carbons have a poor porosity since the polymeric precursors are non-porous. By using metal-impregnated polymeric gels this problem can be circumvented and graphitic carbons of a certain porosity can be obtained [6,7,17]. However, although such materials exhibit graphitic structures, they have low surface areas [6,7]. In addition, the synthetic procedures employed to prepare these

* Corresponding author.

E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

materials are quite complicated [17] and they do not allow an adequate control of their textural properties. Recently, several authors have explored ways to prepare mesoporous carbons that have a certain graphitic order, employing mesoporous silica materials as templates [18–21]. Such synthetic methods use expensive mesostructured silica materials (i.e. SBA-15 and MSU-H) as templates and, in addition, they do not allow an accurate and independent control of the porosity and graphitic order.

In this report we present a novel route, based on the template approach, for the fabrication of porous carbons with a graphitic framework. To this end, an inexpensive mesoporous silica xerogel was used as template and a widely available phenolic resin was selected as carbon precursor. Our synthetic strategy is based on the combination of the template technique, which has been successfully employed to obtain amorphous mesoporous carbons, and the use of metal catalysts to create graphitic domains (catalytic graphitization). The key to obtaining porous carbonaceous graphitic materials is that the synthesis is carried out in a two-step process to allow the separation of the carbonization and the graphitization mechanisms. The ability to separate both steps allows a broad control of the structural characteristics of the synthesized carbons.

2. Experimental section

2.1. Preparation of materials

The method employed to prepare the mesoporous silica xerogel used as template has been reported previously [2]. The synthesis of the carbon was carried out as follows. The porosity of the silica was filled with a solution of a phenolic resin (Novolac, FERS, Spain) in methanol (35% w/w) until incipient wetness. This impregnation step was repeated twice after the sample had been dried at 80 °C (1 h). The impregnated sample was cured in air (15 h at 150 °C) and then the silica-resin composite was carbonized under nitrogen at the selected temperature (400–800 °C) for 1 h. The porous carbon was obtained after the dissolution of the silica framework in 48% HF at room temperature. The carbon samples were denoted as C-x (x = temperature of carbonization). The prepared porous carbon was then impregnated with a dissolution of metal nitrate (Fe, Ni or Mn) in ethanol (~ 3 mmol metal/g C) and heat-treated under N_2 at 900 °C (2 °C/min, 3 h). Finally, the material was washed with HCl (10%) in order to remove the metal particles. The carbon yield from this process was around 0.5 gC/g silica. The metal-free carbon samples were labelled as Cy-x (y = symbol of the metal, x = temperature of carbonization).

2.2. Characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA, using $CuK\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm).

Nitrogen adsorption and desorption isotherms were performed at -196 °C in a Micromeritics ASAP 2010 volumetric adsorption system. The BET surface area was deduced from the isotherm analysis in the relative pressure range of 0.04–0.20. The PSD was calculated by means of the Kruk–Jaroniec–Sayari method [22] applied to the adsorption branch.

Transmission electron micrographs (TEM) were taken on a JEOL (JEM-2000 EX II) microscope operating at 160 kV. The dc electrical conductivity of the carbon powders was determined by pressing them between two plungers, into a hollow Nylon cylinder (inner diameter of 8 mm), and applying a pressure of up to 7.1 MPa.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties of the silica xerogel template and the synthesized carbons

The silica xerogel used as template contains a disordered porosity as is visualized from the TEM images (not shown). The porosity is made up of mesopores as can be deduced from the fact that the nitrogen sorption isotherm of the silica is type IV and exhibits a hysteresis loop associated to capillary condensation (Fig. 1). The PSD deduced from an analysis of the isotherm is displayed in Fig. 1 (inset). This shows that the size of the mesopores is centred around of 8.6 nm.

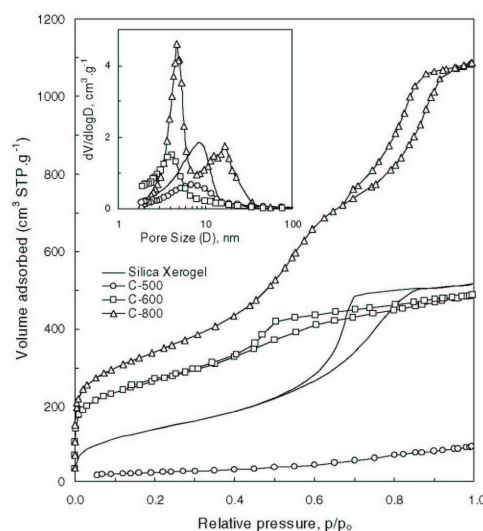


Fig. 1. Nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (insets) for the silica xerogel used and the templated carbons obtained at different carbonization temperatures.

470

M. Sevilla, A.B. Fuertes / Carbon 44 (2006) 468-474

Table 1
Physical properties of synthesized carbons

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{p} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^a	Pore size (nm) ^b	d_{002} (nm)	L_{c} (nm)	σ (S cm^{-1}) ^c
C-500	170	0.19	4.1	—	—	$<7 \times 10^{-6}$
C-600	940	0.75	4.1	—	—	$<2 \times 10^{-5}$
C-800	1210	1.70	4.7, 17	—	—	0.19
CMn-500	335	0.35	2.8, 6.9	0.342	5.1	8.9
CNi-400	196	0.32	2.8, 16	0.341	8.5	19.5
CNi-450	200	0.31	2.8, 13	0.341	8.9	18.6
CNi-500	260	0.30	2.8, 13	0.342	8.4	11.0
CNi-600	850	0.77	3.4, 13	0.344	7.5	4.4
CNi-800	1040	1.43	4.8, 17	0.342	7.8	3.4
CFe-400	363	0.35	2.8, 6.9	0.339	4.7	10.7
CFe-450	360	0.36	2.8, 6.9	0.343	4.9	10.4
CFe-500	400	0.38	2.8, 5.9	0.342	5.1	7.6
CFe-600	790	0.79	3.7, 16	0.338	6.5	4.9
CFe-650	760	0.67	4.1, 12	0.340	6.6	4.4
CFe-800	1010	1.40	4.9, 13	0.342	5.4	2.5

^a Total pore volume from N_2 adsorption at $p/p_0 = 0.99$.

^b Maximum/a of pore size distribution.

^c Electrical conductivity obtained at an applied pressure of 7.1 MPa.

The porosity of the silica xerogel was filled with phenolic resin and the composite obtained was subsequently carbonized. The structural properties of the templated carbons obtained after the dissolution of the silica framework are listed in Table 1. When the carbonization step was performed at high temperatures (i.e. 800 °C), the resulting carbon exhibited a well-developed porosity. Thus, the C-800 sample contains a bimodal pore system (Fig. 1, inset) formed by pores derived from the silica framework and pores produced as consequence of incomplete infiltration of the silica porosity. Carbons with a bimodal porosity are of great practical interest and their fabrication has been recently described by our group [2,23]. When the carbons were obtained by carbonization at low temperatures (i.e. 500 °C), they exhibited poor structural properties, signifying that the pore network did not replicate that of the silica framework. This was confirmed by an examination of the nitrogen sorption isotherms of the carbon samples (Fig. 1) and from the data presented in Table 1. The differences between the textural properties of those carbons prepared at low temperatures and those prepared at high temperatures can be explained by taking into account the fact that at a temperatures below 700 °C, carbonization of the phenolic resin is not completed so that the material obtained is not a true carbon. This was corroborated from the results obtained by thermogravimetric analysis and also from the FTIR spectra of the C-500 and C-600 samples, which show the presence of abundant functional groups (data not shown). From these data, it can be hypothesized that the carbon framework formed by the partially carbonized polymer is not sufficiently rigid, so that it partially collapses when the silica template is removed. In spite of this, the use of low-temperature carbons (i.e. C-500) instead of fully carbonized materials (i.e. C-800) may be advantageous for the preparation of graphitized carbons as will be discussed later.

3.2. Structural characteristics of catalytic graphitized templated carbons

As mentioned in the experimental section, the carbons were impregnated with different metallic salts and then subjected to heat treatment under nitrogen. In this step, the graphitization of a fraction of amorphous carbon takes place, resulting in the formation of a certain amount of a more ordered carbon. This type of carbon is denoted here as graphitic carbon, although it is not true graphite.

The TEM micrographs obtained for the carbons, before and after catalytic graphitization, are shown in Fig. 2. The TEM image shown in Fig. 2a for the non-graphitized carbon C-800, reveals that this material contains a disordered porosity made up of mesopores. In contrast, the graphitized samples, obtained after heat treatment in the presence of metallic salts, are made up of characteristic carbon nanostructures (i.e. nanocapsules and nanoribbons), which are displayed in Fig. 2(c-f). Similar nanostructures have been reported previously for carbons prepared by the carbonization of metal-impregnated polymeric gels [6,7,17], carbons produced by arc discharge [24,25] and by thermal chemical vapor deposition of hydrocarbons over metals [26]. As shown in these works, these nanostructures are characteristic of graphitic carbon forms. The formation of graphitic carbon nanostructures by catalytic graphitization is a complex process. In principle, when carbonaceous materials impregnated with metallic salts are heat-treated under inert atmosphere, the salt first decomposes with the formation of the corresponding metallic oxides. At the temperatures used during heat treatment, the carbon reduces the oxides to elemental metal (i.e. Ni, Fe). Finally, at temperatures >800 °C, the metal or oxide nanoparticles contained within the carbon matrix act as catalysts for the conversion of amorphous carbon into more ordered carbon (graphitic). The presence of metal nanoparticles is evidenced from the XRD patterns obtained for the CFe-500 and CNi-500 samples before acid washing (Fig. 3a) and clearly illustrated by the TEM images shown in Fig. 2c and d (insets) for Ni and Fe, respectively. These images show that graphitic nanostructures were generated around the metal nanoparticles. It can also be seen that metal nanoparticles are within the 20–50 nm range and are surrounded by a carbon layer about 10–15 nm thick. The size of these metal nanoparticles as deduced by the TEM images is close to that calculated from Scherrer's formula when applied to the XRD patterns shown in Fig. 3a. The formation of graphitic structures around the metal nanoparticles takes place during the heat treatment step through a mechanism that involves the dissolution of amorphous carbon into catalyst particles followed by the precipitation of graphitic carbon [8,12,13,27–29]. It was observed that the degree of graphitization depends to a large extent on the temperature used in the carbonization stage. Thus, in the case of the graphitized samples obtained from carbons prepared at temperatures ≤ 500 °C, the carbon material is

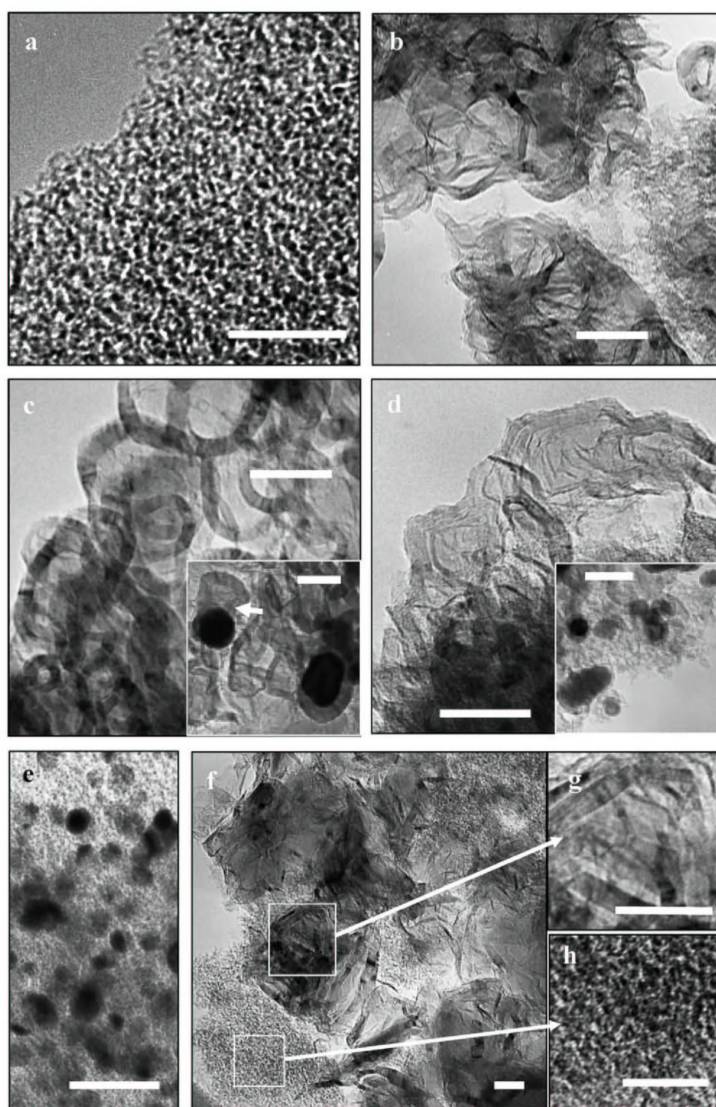


Fig. 2. TEM images of the non-graphitized carbon (a, C-800) and graphitized carbons (b, CMn-500; c, CNI-500; d, CFe-500; f, CNI-800). TEM images of the graphitized carbons before metal removal are shown in Fig. 2c (inset) for CNI-500, Fig. 2d (inset) for CFe-500 and Fig. 2e for CNI-800. Bar length = 50 nm.

formed exclusively by the graphitic carbon nanostructures (see Fig. 2, c and d). In contrast, the samples obtained from carbons prepared at ≥ 600 °C contain, in addition to graphitic carbon nanostructures, a large amount of amorphous carbon. The presence of both types of carbon is revealed in the TEM image obtained for the CNI-800 sample (Fig. 2f). Fig. 2g and h show details from Fig. 2f. Here

clear evidence of the graphitic (Fig. 2g) and amorphous (Fig. 2h) carbon structures can be seen.

From the above results it is evident that the degree of graphitization in carbons obtained at low carbonization temperatures is greater than for carbons prepared at high carbonization temperatures. In our opinion, this is due to the presence of abundant oxygenated functional groups in

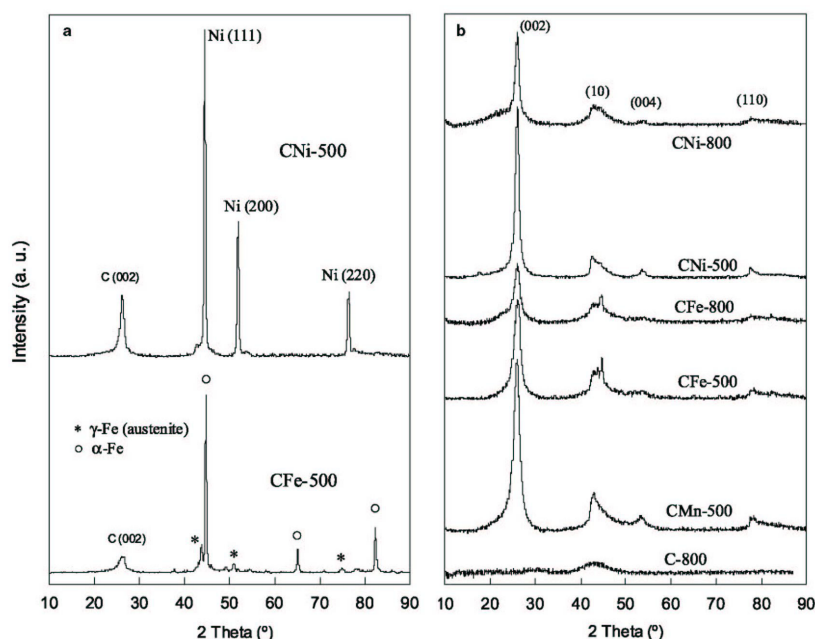


Fig. 3. XRD patterns for the graphitized carbons (a) before and (b) after metal removal.

the carbons prepared at low carbonization temperatures, which favours the reduction of metallic salts and formation of metal nanoparticles at relatively low temperatures. This phenomenon is well documented and numerous processes for the preparation of metallic nanoparticles are based on this mechanism (i.e. polyol process, decomposition of carboxylate salts, etc) [30,31]. Once the metallic salts are reduced, the metal nanoparticles sinter with the development of relatively large metallic particles (see Fig. 2c and d insets) that are responsible for the formation of graphitic carbon nanostructures as observed Oya et al. [32].

The XRD patterns in the wide-angle region (10° – 90°) permit an evaluation of the graphitic nature of the synthesized carbon. The XRD spectra of the graphitized carbons are shown in Fig. 3b. As a reference, the XRD pattern of the non-graphitized C-800 sample is also shown in this figure. As expected, this sample does not exhibit any characteristic diffraction peak, which is consistent with an amorphous framework. In contrast, the graphitized materials exhibit intense XRD peaks at around $2\theta = 26^\circ$, 43° , 54° and 78° which can be assigned to the (0 0 2), (1 0), (0 0 4) and (1 1 0) diffractions of the graphitic framework, respectively. This shows that the graphitic structures were formed as consequence of heat treatment in the presence of metals. Table 1 contains the structural parameters deduced from an analysis of the XRD spectra of these carbons, i.e. (0 0 2) plane spacing (d_{002}) and the crystallite size perpendicular to the basal plane (L_c). The values of d_{002}

are in the range of 0.338–0.344 nm. Thus, they are larger than that of graphite (0.335 nm) suggesting a random combination of graphitic and turbostratic stacking [33]. The values obtained for L_c are in the 5–9 nm range. This parameter mainly depends on the type of metal used as catalyst for graphitization. Thus, the samples obtained in the presence of Ni show, with respect to those obtained with Mn or Fe, greater L_c values, indicating that Ni is a better catalyst for heterogeneous graphitization. Moreover, in Fig. 3b it can be seen that the (0 0 2) peak of the C(Fe/Ni)-800 samples has a lower intensity than that of the C(Fe/Ni)-500 carbons and that it is superimposed over a broad profile. This suggests that there is a large amount of amorphous carbon in the materials prepared by the catalytic graphitization of C-800 carbon. This finding is coherent with the TEM images shown in Fig. 2f and confirms the view that the graphitized samples prepared from carbons obtained at high carbonization temperatures contain two types of carbon structures, i.e. graphitic and amorphous.

3.3. Development of porosity in graphitized carbons

The nitrogen sorption isotherms for the carbons graphitized with Fe and Ni are shown in Fig. 4a and b respectively. The BET surface areas, pore volumes and pore sizes of the graphitized carbons are summarized in Table 1. The results shown in Fig. 4 and other results deduced by applying the α_s -poy analysis to the nitrogen

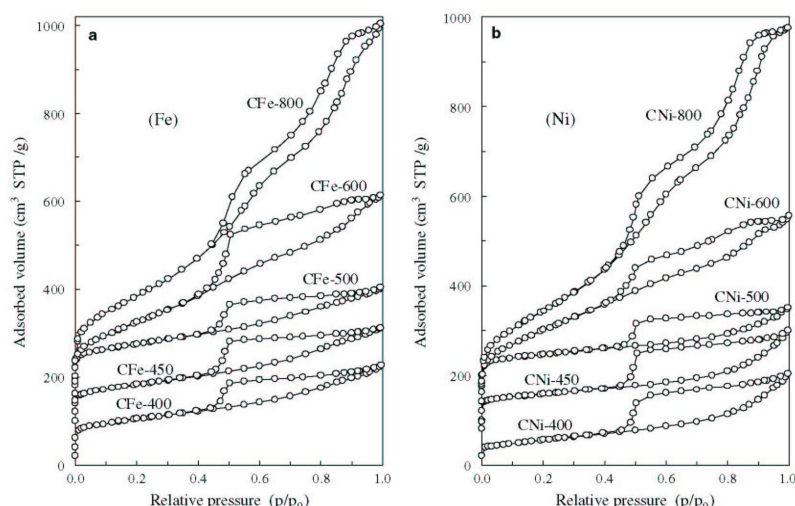


Fig. 4. Nitrogen sorption isotherms of the graphitized materials obtained using carbons prepared at different carbonization temperatures with the aid of two catalysts: (a) Fe and (b) Ni.

isotherms (data not shown) indicate that the porosity of these materials is essentially made up of mesopores and that they hardly contain any micropores at all. A comparison of the sorption isotherms in Fig. 4a with those in Fig. 4b reveals that the pore characteristics of the graphitized carbons are independent of the type of metal used as catalyst. In contrast, the porous structure of the graphitized carbons is greatly influenced by the temperature employed during the carbonization step. Indeed, as this temperature varies between 400 °C and 800 °C, the pore characteristics of the graphitized materials (i.e. BET surface area and pore volume) undergo a notable increase (see Table 1 and Fig. 4). This variation is particularly pronounced for samples prepared at carbonization temperatures over 600 °C (see Table 1) due to the fact that the samples obtained by applying high carbonization temperatures contain a large fraction of amorphous carbon. The N_2 sorption isotherms of the graphitized materials obtained from the carbons prepared at < 600 °C materials exhibit a type-H2 hysteresis loop with a pronounced desorption step. This is indicative of delayed capillary evaporation and the presence of constrictions in the mesoporous structure (cage-like pores) [34]. From the analysis of desorption branch it can be deduced that these constrictions have a size below 4 nm. Probably these pores correspond to the entrances to the carbon nanocapsules formed during the catalytic graphitization process. Regardless of the conditions employed in the preparation of graphitized carbons, all the samples exhibit a bimodal porosity as can be deduced from the analysis of the N_2 sorption isotherms (Fig. 4). Both pore systems are made up of mesopores in the 2.8–4.9 nm and 6–17 nm range (Table 1). These results

clearly show that the porosity in graphitized carbons is made up of relatively large pores which provide easy access to the surface area.

3.4. Electrical conductivity

Table 1 shows the electrical conductivities for the carbon powders pressed at 7.1 MPa. The non-graphitized carbon exhibit very low electrical conductivities (i.e. 0.19 S/cm for C-800), which are practically undetectable for samples carbonized at 500 °C and 600 °C. The catalytic graphitization step induces a notable increase in electrical conductivity. The type of metal used as catalyst has a great influence on conductivity and on the basis of the materials prepared from the C-500 carbon the following order: Ni > Mn > Fe can be established. The electrical conductivity of graphitized materials depends greatly on the temperature employed to prepare the carbons. Thus, the materials obtained from low-temperature carbons exhibit conductivities (i.e. 19.5 S/cm for CNi-400) which are substantially larger than those of the samples obtained from high-temperature carbons (i.e. 3.4 S/cm for CNi-800). This difference is a consequence of the fact that, whereas the carbons obtained at low carbonization temperatures are made up almost exclusively of graphitized structures (i.e. nanoribbons and nanocapsules), the materials produced at high carbonization temperatures contain a large amount of amorphous carbon, which makes only a small contribution to the electrical conductivity. For purposes of comparison we also determined the electrical conductivity of a carbon black (Vulcan XC-72 R) which is widely used as an electrocatalyst support. The value obtained for this material pressed at

7.1 MPa was 8.7 S/cm. In general, the graphitized materials prepared from carbons obtained at $\leq 500^\circ\text{C}$ exhibit conductivities larger than that of this carbon black.

4. Conclusions

A new method for the preparation of porous carbons with large graphitic domains and high electrical conductivity has been described. They were obtained via catalytic graphitization at 900°C of porous carbons prepared with silica xerogel as template and phenolic resin as carbon precursor. The degree of graphitization of the carbons prepared in this way increases greatly, as the carbonization temperature diminishes. The graphitized materials obtained from samples carbonized at $\leq 500^\circ\text{C}$ are made up almost exclusively of characteristic graphitic nanostructures (i.e. nanocapsules and nanoribbons). The graphitization depends on the metal used as catalyst, and is greater for nickel than for iron and manganese. The porous characteristics of these materials change substantially with the temperature employed during the carbonization step. The graphitized carbons thus prepared exhibit electrical conductivities of up to 19.5 S cm^{-1} , up two orders larger than those obtained with the non-graphitized samples.

Acknowledgements

The financial support for this research provided by the Spanish MCyT (MAT2005-00262) is gratefully acknowledged. MS acknowledges the assistance of the CSIC-ESF for the award of an I3P grant.

References

- [1] Lee J, Han S, Hyeon T. Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates. *J Mater Chem* 2004;14:478-86.
- [2] Fuertes AB. A low-cost synthetic route to mesoporous carbons with narrow pore size distributions and tunable porosity through silica xerogel templates. *Chem Mater* 2004;16:449-55.
- [3] Joo SH, Choi SJ, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature* 2001;412:169-72.
- [4] Li W, Liang C, Zhou W, Qiu J, Zhou Z, Sun G, et al. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *J Phys Chem B* 2003;107:6292-9.
- [5] Steigerwalt ES, Deluga GA, Cliffl DE, Lukehart CM. A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *J Phys Chem B* 2001;105:8097-101.
- [6] Hyeon T, Han S, Sung Y, Park K, Kim Y. High-performance direct methanol fuel cell electrodes using solid-phase-synthesized carbon nanocoils. *Angew Chem Int Ed* 2003;42:4352-6.
- [7] Han S, Yun Y, Park K, Sung Y, Hyeon T. Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes. *Adv Mater* 2003;15:1922-5.
- [8] Oya A, Marsh H. Phenomena of catalytic graphitization. *J Mater Sci* 1982;17:309-22.
- [9] Oya A, Yoshida S, Alcañiz-Monje J, Linares-Solano A. Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt. *Carbon* 1995;33:1085-90.
- [10] Oya A, Otani S. Three phase catalytic graphitization of a phenolic resin carbon by use of nickel particles. *Carbon* 1978;16:153-4.
- [11] Mochida I, Ohtsubo R, Takeshita K, Marsh H. Catalytic graphitization of non-graphitizable carbon by chromium and manganese oxides. *Carbon* 1980;18:117-23.
- [12] Yudasaka M, Tasaka K, Kikuchi R, Ohki Y, Yoshimura S. Influence of chemical bond of carbon on Ni catalyzed graphitization. *J Appl Phys* 1997;81:7623-9.
- [13] Marsh H, Crawford D, Taylor DW. Catalytic graphitization by iron of isotropic carbon from polyfurfuryl alcohol, 725-1090 K a high resolution electron microscope study. *Carbon* 1983;21:81-7.
- [14] Schwartz AS, Bokros JC. Catalytic graphitization of carbon by titanium. *Carbon* 1967;5:325-30.
- [15] Ozaki J, Mitsui M, Nishiyama Y. Carbonization of ferrocene containing polymers and their electrochemical properties. *Carbon* 1998;36:131-5.
- [16] Kasahara N, Shiraishi S, Oya A. Heterogeneous graphitization of thin carbon fiber derived from phenol-formaldehyde resin. *Carbon* 2003;41:1654-6.
- [17] Maldonado-Hodar FJ, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, Hanzawa Y, Yamada Y. Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals. *Langmuir* 2000;16:4367-73.
- [18] Kim T, Park S, Ryoo R. Synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls. *Angew Chem Int Ed* 2003;42:4375-9.
- [19] Kim CH, Lee DK, Pinnavaia TJ. Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors. *Langmuir* 2004;20:5157-9.
- [20] Fuertes AB, Alvarez S. Graphitic mesoporous carbons synthesized through mesostructured silica templates. *Carbon* 2004;42:3049-55.
- [21] Xia Y, Mokaya R. Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapor deposition method. *Adv Mater* 2004;16:1553-8.
- [22] Kruk M, Jaroniec M, Sayari A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* 1997;13:6267-73.
- [23] Alvarez S, Fuertes AB. Control of pore size and porosity in templated mesoporous carbons. *Carbon* 2004;42:437-40.
- [24] Jiao J, Seraphin S, Wang X, Withers JC. Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles. *J Appl Phys* 1996;80:103-8.
- [25] Saito Y. Nanoparticles and filled nanocapsules. *Carbon* 1995;33:979.
- [26] Zhong Z, Chen H, Tang S, Ding J, Lin J, Tan K. Catalytic growth of carbon nanoballs with and without cobalt encapsulation. *Chem Phys Lett* 2000;330:41-7.
- [27] Krivoruchko OP, Zaikovskii VI. Formation of liquid phase in the carbon-metal system at unusually low temperature. *Kinet Catal* 1998;39:561-70.
- [28] Derbyshire FJ, Presland AE, Trimm DL. Graphite formation by the dissolution-precipitation of carbon in cobalt, nickel and iron. *Carbon* 1975;13:111-3.
- [29] Oberlin A, Rouchy JP. Transformation des carbonnes non graphitables par traitement thermique en presence de fer. *Carbon* 1971;9:39-42.
- [30] Fievet F, Lagier JP, Blin B, Beaudoin B, Figlarz M. Homogeneous and heterogeneous nucleation in the polyol process for the preparation of metal nanoparticles. *Solid State Ionics* 1989;32/33:198-205.
- [31] Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem Commun* 2003:927-34.
- [32] Oya A, Mochizuki M, Otani S, Tomizuka I. An electron microscopic study on the turbostratic carbon formed in phenolic resin carbon by catalytic action of finely dispersed nickel. *Carbon* 1979;17:71-6.
- [33] Inagaki M. New carbons. Control of structure and functions. Amsterdam: Elsevier; 2000, p. 14.
- [34] Kruk M, Antochshuk V, Matos JR, Mercuri LP, Jaroniec M. Determination and tailoring the pore entrance size in ordered silicas with cage-like mesoporous structures. *J Am Chem Soc* 2002;124:768-9.

Synthesis of Graphitic Carbon Nanostructures from Sawdust and Their Application as Electrocatalyst Supports

M. Sevilla,[†] C. Sanchis,[‡] T. Valdés-Solís,[†] E. Morallón,[‡] and A. B. Fuertes^{*,†}

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P. O. Box 73, 33080-Oviedo, Spain, and Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080-Alicante, Spain

Received: March 21, 2007; In Final Form: May 2, 2007

We present a novel and facile synthetic method for fabricating graphitic carbon nanostructures (GCNs) from sawdust. This method is based on the use of catalysts (Fe or Ni) that allows the direct conversion of sawdust into highly graphitized carbon material. The following procedure was used to obtain these graphitic nanoparticles: (a) impregnation of the sawdust particles with iron or nickel salts, (b) carbonization of the impregnated material at a temperature of 900 or 1000 °C, and (c) selective removal of the non-graphitized carbon (amorphous carbon) by an oxidant (KMnO₄). The resulting carbon is made up of nanosized graphitic structures (i.e., nanocapsules, nanocoils, nanoribbons), which have a high crystallinity, as evidenced by TEM/SAED, XRD and Raman analysis. These GCNs were used as supports for platinum nanoparticles. Such prepared electrocatalysts show an electrocatalytic surface area close to 90 m²·g⁻¹ Pt, and they present a similar or higher electrocatalytic activity toward methanol electrooxidation than the Pt/Vulcan electrocatalyst prepared in the same conditions.

1. Introduction

Widespread attention has been paid to the development of nanostructured carbon materials with graphitic framework structures.¹ Accordingly, the synthesis and applications of nanostructured carbons such as nanotubes,^{1c–1e} nanofibers,^{1e–1g} nanocapsules,^{1b} or nanocoils¹ⁱ have been intensively studied. The unique properties of these carbon materials make them suitable for advanced applications, most of which are related with the storage and production of energy.² Specifically, the use of these nanostructured carbons as catalytic supports in polymer–electrolyte membrane fuel cells has generated considerable attention because they meet the structural characteristics required for this application (i.e., a high crystallinity, a relatively large surface area and an open and accessible porosity). Thus, although carbon black is the most frequently employed electrocatalytic support, the use of graphitic carbon nanostructures (GCNs) such as nanotubes,³ nanofibers,⁴ nanocoils,⁵ or nanocapsules⁶ has proved to be a good alternative.

The conventional synthetic methods used to produce GCNs include arc discharge, laser vaporization, and plasma and thermal chemical vapor deposition (CVD).⁷ These methods require very high temperatures (>5000 °C), which makes them costly and complex in terms of scalability. For this reason, there is growing interest in developing low-cost and facile synthetic processes. A simple synthetic strategy for preparing GCNs is the carbonization of carbon precursors in the presence of certain transition metals (Fe, Co Ni, Mn, etc.) that act as graphitization catalysts.⁸ The main advantage of catalytic graphitization is that both graphitizable and non-graphitizable carbons can be transformed into crystalline materials at moderate temperatures (≤1000 °C), whereas conventional graphitization requires the use of graphi-

tizable precursors and very high temperatures >2000 °C. Thus, when some types of polymeric carbons are impregnated with transition metal salts and heated in the absence of air at temperatures in the 800–1000 °C range, a certain amount of graphitic carbon is formed. The metal particles catalyze the conversion of the non-organized carbon into graphitic carbon according to a dissolution-precipitation mechanism.^{8d} Recently, we reported a novel route based on the combination of the template technique and catalytic graphitization.⁹ This synthetic method allows an accurate and independent control of the porosity and graphitic order. Until now, catalytic graphitization has been applied to synthetic polymeric carbon precursors such as vinyl polymers,¹⁰ polyfurfuryl alcohol,¹¹ resorcinol–formaldehyde gels^{5,6b} and phenolic resins.^{9,12} However, other more available carbon precursors such as sugars or lignocellulosic materials could also be used for this purpose. Surprisingly, to the best of our knowledge, these materials have not been employed yet with this objective. Accordingly, in the present paper we propose a novel synthetic route toward GCNs based on the catalytic graphitization of a lignocellulosic material (sawdust). Moreover, we have investigated the application of GCNs as supports for Pt nanoparticles and their electrocatalytic performance in fuel cell processes such as methanol oxidation. The use of sawdust as raw material for the synthesis of GCNs has two important advantages: (a) it is an inexpensive and abundant material, and (b) the synthetic procedure is short and facile because it can be carried out in only a few simple steps.

2. Experimental Section

2.1. Synthesis of Graphitic Carbons. The sawdust used in this work was a residue obtained from pine wood. As received, the residue was sieved to obtain a material with a particle size of <1 mm. In order to remove the inorganic residue, it was treated with 20% HCl for 1 day, filtered, washed with water and then dried. Next, the sawdust particles were impregnated with a solution of metal nitrate (Ni or Fe) in ethanol (2.5 or 5

* Corresponding author. E-mail: abefu@incar.csic.es. Tel: +34 985 11 89 70. Fax: +34 985 29 76 62.

[†] CSIC.

[‡] Universidad de Alicante.

mmol metal·g⁻¹ sawdust). The sample was heat-treated under N₂ at 900 °C or 1000 °C (3 °C·min⁻¹) for 3 h. Finally, the material was washed with 20% HCl in order to remove the metal catalyst. Depending on the catalyst used (Ni or Fe), the carbon samples were labeled CX-Ni and CX-Fe, X being equal to 900 or 1000 as a function of the temperature used during the heat treatment (900 °C for samples impregnated with 2.5 mmol metal·g⁻¹ sawdust or 1000 °C for samples impregnated with 5 mmol metal·g⁻¹ sawdust).

The carbon samples thus obtained consisted of a mixture of amorphous carbon and graphitic nanostructures. In order to extract pure GCNs, the catalytically graphitized carbons were oxidized (under reflux for 2 h) in an acid solution of potassium permanganate with a composition (molar) of H₂O/H₂SO₄/KMnO₄ = 1:0.02:0.006. In these experiments we employed 180 mL of solution per 0.8 g of sample. The solid products were separated by centrifugation and washed with abundant distilled water. Finally, the precipitate was treated with 10% HCl to remove the MnO₂. The recovered carbon samples were denoted as GCX-Ni and GCX-Fe, X being equal to 900 or 1000.

2.2. Preparation of Pt/GCNs Electrocatalysts and Electrochemical Measurements. Platinum catalysts were synthesized as reported by Chen and Xing.¹³ Carbon black powder (Vulcan XC-72R, Cabot International) with a BET surface area of 270 m²·g⁻¹ was used as a reference support so that the performance of the prepared catalysts could be compared. The typical procedure for preparing the catalyst involves dispersing the carbon support in ethylene glycol (99.5%, Fluka). Next, poly(vinylpyrrolidone), PVP, (Aldrich) dispersed in water is added to the ethylene glycol dispersion.¹⁴ The final ethylene glycol–water solution has a volume ratio 3:1. The amount of PVP added to the solution was fixed in relation to the amount of platinum, so that the mass ratio was ~0.15. A predetermined amount of the Pt precursor H₂PtCl₆·6H₂O (ca. 40% Pt, Aldrich) was added to the dispersion and ultrasonicated for 10 min. The amount of Pt precursor used was determined by the desired Pt mass loaded into the catalyst (v.g. 20%). The Pt precursor concentration in the solution was kept constant at 0.002 M. The precursor was reduced by refluxing the polyol solution (at ~140 °C) for 1 h under continuous magnetic stirring. The solution was then cooled down to room temperature, filtered and washed with acetone and ultrapure water obtained from an Elga Labwater Purelab Ultra system. The filtered solid was dried in a vacuum oven overnight. The prepared catalyst was labeled adding Pt to the nomenclature used for the carbon samples.

The Pt surface area (Electroactive Surface Area, ESA), was measured by cyclic voltammetry (CV) using an EG&G Parc Mod. 175 Universal Programmer and a Potentiostat Mod. 101 HQ Instruments. A common three-electrode electrochemical cell was employed in these experiments. The electrolyte was a 0.5 M H₂SO₄ solution. A 0.3 cm diameter glassy carbon stick from Carbone Lorraine was used as working electrode and a platinum wire served as the counter electrode. All the potentials were quoted against the reversible hydrogen electrode (RHE) immersed in the same solution as that used as electrolyte. The working electrode was polished and washed ultrasonically with ultrapure water. The catalyst ink consisted in an acetone solution of the catalyst and Nafion (5% w/w, Aldrich). The catalyst ink contains 33% Nafion and it has 10 mg catalyst/L. A volume of the ink was dropped onto the working electrode and left to dry. The deposited amount was determined by weighing the working electrode before and after deposition of the catalyst. During the experiments, nitrogen was bubbled through the solution for the purpose of deaeration for 20 min prior to the measurements.

The CVs were recorded at a scan rate of 50 mV·s⁻¹ at room temperature. Previous to this, scans at 200 mV·s⁻¹ up to 1.2 V were performed in order to clean the Pt of the catalyst layer.

To estimate the ESA parameter from the CV plots, the following equation was employed: ESA [cm²·g⁻¹ Pt] = $Q/(m_{Pt} \cdot q_{H}^0)$, where Q is the electrical charge (mC) measured in the integration of the hydrogen adsorption and desorption region in the voltammogram between 0.05 and 0.45 V after correction of the double layer charge, m_{Pt} [g Pt] is the actual loading of Pt into the catalyst, and q_{H}^0 is the charge for a monolayer of one electron adsorption–desorption process on Pt equal to 0.210 mC·cm⁻².^{13,15}

To evaluate the activity of the supported catalysts in relation to the methanol electrooxidation, CV experiments at 50 mV·s⁻¹ and chronoamperometric experiments were performed with a EG&G Potentiostat Galvanostat Mod. 263A. A solution of 0.1 M CH₃OH (99.8%, Merck) in 0.5 M H₂SO₄ was used.

2.3. Characterization. Adsorption measurements of the graphitized carbons were performed using a Micromeritics ASAP 2010 volumetric adsorption system. The BET surface area was deduced from the isotherm analysis in the relative pressure range of 0.04–0.20. The total pore volume was calculated from the amount adsorbed at a relative pressure of 0.99. X-ray diffraction (XRD) patterns of the GCNs were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA, using Cu K α radiation (λ = 0.15406 nm). X-ray diffraction (XRD) patterns of the Pt catalysts were obtained on a Seifert JSO-DEBYEFLEX 2002 instrument, using Cu K α radiation. Transmission electron micrographs (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) patterns of the GCNs were taken on a JEOL (JEM-2000 FX) microscope operating at 200 kV. The dispersion and size of the Pt particles were evaluated by the TEM (JEOL (JEM-2010) microscope operating at 200 kV). Two hundred to six hundred particles were measured for each sample to obtain statistically significant results. High-resolution transmission electron micrographs (HRTEM) were taken on a JEOL (JEM-3000 F) microscope operating at 300 kV. The Raman spectra were recorded with a Horiva (LabRam HR-800) spectrometer. The source of radiation was a laser operating at a wavelength of 514 nm and a power of 25 mW. The loadings of Pt into the catalysts were determined by thermogravimetric analysis (TGA), which was performed in a Setaram 92-16.18 under air (Heating rate = 10 °C/min). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the catalysts was carried out by means of a VG-Microtech Multilab spectrometer, using Mg K α (1253.6 eV) radiation from a double anode with an energy flow of 50 eV.

3. Results and Discussion

3.1. Structural Properties of Graphitic Carbon Nanostructures (GCNs). When sawdust particles impregnated with a metallic salt are heat-treated under an inert atmosphere, the salt decomposes into the corresponding metallic oxides, which are subsequently reduced, as the temperature rises, by the carbon into metal nanoparticles (i.e., Ni, Fe). These nanoparticles have diameters in the 50–80 nm range as revealed by the TEM image obtained for the iron-carbon composite (Figure 1a). GCNs are formed around the metallic nanoparticles through a catalytic mechanism that involves the dissolution of amorphous carbon into catalyst particles followed by the precipitation of graphitic carbon.^{8a,8d,11} Figure 1a shows the metallic nanoparticles surrounded by graphitic carbon shells. The thickness of the carbon layer for these nanostructures is in the 10–17 nm range, which is in good agreement with the L_c values estimated from the

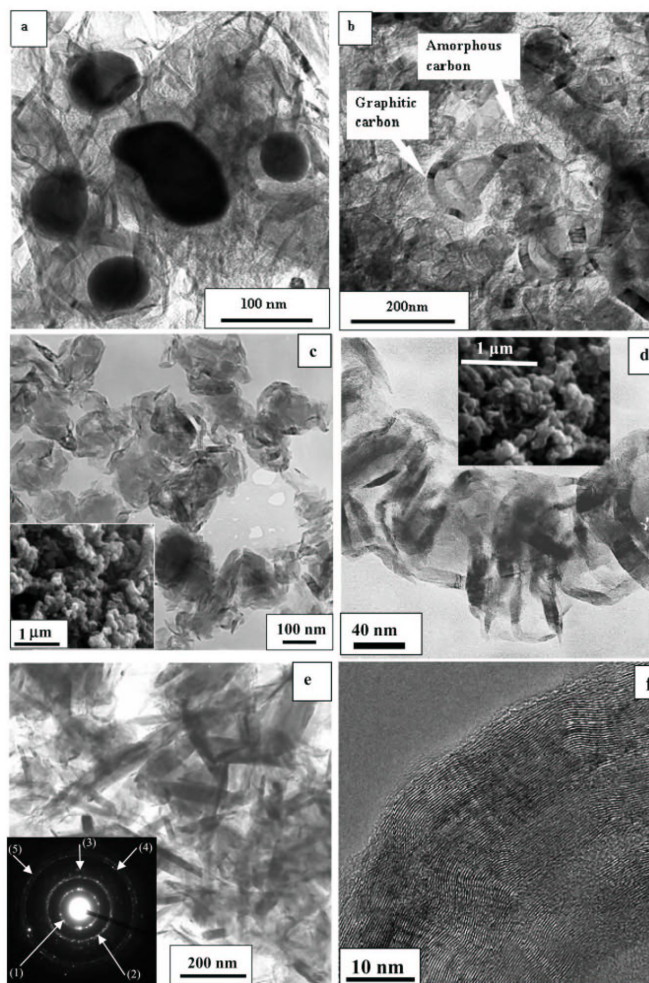


Figure 1. TEM images of (a) iron-carbon nanocomposite (iron nanoparticles are the dark areas) obtained by carbonization and (b) the carbonized sample after the removal of iron nanoparticles. GCNs obtained after the removal of amorphous carbon: (c) GC1000-Ni (inset, SEM microphotograph), (d) GC900-Ni (inset, SEM microphotograph), (e) GC1000-Fe (inset, SAED pattern of this sample), (f) HRTEM image of GC900-Ni. SAED pattern of GC1000-Fe (inset panel e). 1, (002); 2, (100)/(101); 3, (004); 4, (110); 5, (112).

analysis of the XRD patterns. During the thermal treatment, only the carbon in contact with the metallic nanoparticles is converted into graphitic nanostructures, the rest of the material remaining as amorphous carbon. Consequently, the carbonized material contains graphitic carbon nanostructures mixed with non-organized carbon. This is clearly seen in Figure 1b where both types of carbon structures are displayed. The oxidation of the carbonized samples with KMnO_4 allows the amorphous carbon to be removed and the graphitic carbon to be extracted. It allows also the complete removal of residual metal catalyst. Thus, TG analysis reveals that the GCNs contain $<0.5\%$ Ni or Fe. The complete elimination of amorphous carbon is verified by TEM inspection. The carbon material recovered after this oxidation step is composed of nanoparticles as evidenced by the SEM images (see insets in Figures 1c and 1d). Examination of these nanoparticles by TEM reveals that they consist of nanostructures exhibiting a large variety of morphologies.

Indeed, the TEM microphotographs show the presence of nanocapsules (Figure 1c), nanocoils (Figure 1d) and nanoribbons (Figure 1e). All these nanostructures have a high crystallinity as illustrated by the SAED pattern shown in Figure 1e (Inset) and by the HRTEM image (Figure 1f) which display very well-defined (002) lattice fringes.

The XRD diffraction patterns of the GCNs synthesized at 1000°C (Figure 2a) confirm that these materials are well-graphitized. In fact, the samples prepared by using nickel and iron, exhibit intense XRD peaks at $2\theta \sim 26^\circ, 43^\circ, 54^\circ, 78^\circ$, and 84° , which correspond to the (002), (10), (004), (110), and (112) diffractions of the graphitic framework, respectively. The structural parameters of these graphitic carbons are deduced from the analysis of the XRD spectra. Thus, the plane spacing (d_{002}) is calculated by applying Bragg's equation to the (002) diffraction peak, while the crystallite sizes along the c -axis, L_c , and a -axis, L_a , are deduced by means of Scherrer's equation

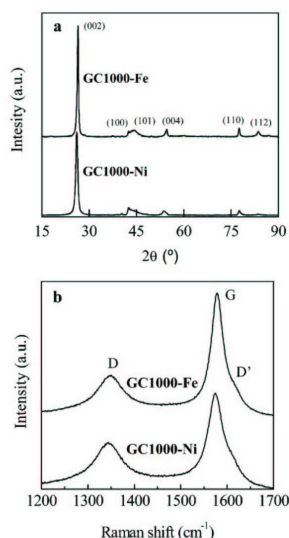


Figure 2. (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of graphitic carbon nanostructures obtained with nickel and iron catalysts at 1000 °C.

TABLE 1: Physical Properties of Synthesized Graphitic Carbons

sample	textural properties		structural characteristics			Raman parameters	
	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_G	$\Delta\nu_G$ (cm^{-1})
GC900-Ni	112	0.58	0.341	9.8	25	0.897	27.9
GC1000-Ni	107	0.52	0.342	10.0	28	0.661	23.4
GC900-Fe	96	0.46	0.338	12.3	39	0.624	26.1
GC1000-Fe	49	0.29	0.336	16.3	42	0.381	21.0

applied to the (002) and the (110) diffraction peaks, respectively. The values of these parameters for the GCNs prepared at 900 °C and 1000 °C are listed in Table 1. The d_{002} values for the samples synthesized with Ni are clearly larger (~ 0.34 nm) than the graphite one (0.3354 nm) suggesting that it has turbostratic stacking.¹⁶ In contrast, the materials obtained by using iron as catalyst exhibit a high degree of structural order ($d_{002} = 0.336$ nm), similar to that of graphite. For the GC1000-Fe sample, the sizes of the crystallites along the a - and c -axis (42 and 16 nm, respectively) are comparable to the values of some conventional graphites.¹⁷ The SAED pattern (Figure 1e, inset) obtained for the GC1000-Fe sample evidences the high crystallinity of this material. Thus, the SAED pattern exhibits, in addition to a well-defined (002) reflection, the (100)/(101), (004), (110), and (112) rings characteristic of polycrystalline materials with a high structural organization. The presence of the (112) reflection proves the existence of the A-B sheet packing characteristic of a graphite triperiodic order.¹⁸

The Raman spectra for the graphitic carbon nanostructures obtained at 1000 °C are displayed in Figure 2b. By means of the Raman spectroscopy it is possible to analyze the degree of structural organization of these samples. The first-order Raman spectrum (1200–1700 cm^{-1}) exhibits a high-intensity sharp band at ~ 1575 cm^{-1} (G band) which is associated to the E_{2g2} vibrational mode of sp^2 bonded carbon atoms (Graphene sheets) and an additional weak band at ~ 1350 cm^{-1} (D band) which is related to the imperfections in the graphitic sp^2 carbon structures.¹⁹ The G band has a shoulder at ~ 1620 cm^{-1} , known as

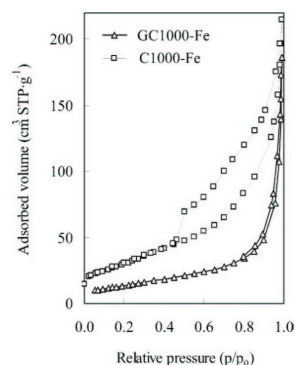


Figure 3. Nitrogen sorption isotherms of the samples obtained at 1000 °C by using iron as a catalyst for the graphitization, before (C1000-Fe, $S_{\text{BET}} = 109 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and after (GC1000-Fe, $S_{\text{BET}} = 49 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) the oxidation step.

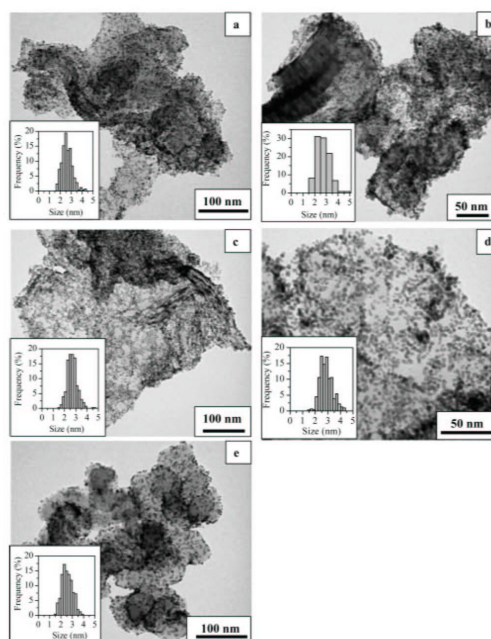


Figure 4. TEM images of the Pt/GCNs: (a) Pt/CG900-Ni, (b) Pt/CG1000-Ni, (c) Pt/CG900-Fe, (d) Pt/CG1000-Fe, and (e) Pt/Vulcan.

the D' band, also disordered induced. The relative intensity ratio between the D and G bands (I_D/I_G) and the width at the half-maximum of the G band ($\Delta\nu_G$) reflect the degree of graphitization. Indeed, the low values for the (I_D/I_G) and $\Delta\nu_G$ parameters indicate a high degree of graphitization.²⁰ These parameters are listed in Table 1. The low values obtained for the relative intensity of the two peaks (I_D/I_G) and for the $\Delta\nu_G$ parameter clearly point to a high degree of graphitization. In particular, the samples obtained with iron exhibit, in relation to those prepared with Ni, lower values for the Raman parameters, which is coherent with the XRD measurements and confirms that the iron-based materials exhibit a higher crystallinity than nickel-based samples. In short, iron is a more effective catalyst for graphitization than nickel.

TABLE 2: Physical Properties and Electrochemical Activities toward Methanol Oxidation of Pt/GCNs Electrocatalysts

sample	Pt (wt %)	EAS (m ² ·g ⁻¹ Pt)	Pt size (nm)		electrocatalytic activity		
			XRD	TEM ^a	I _t (voltam. exp)		I ^b (chronoamp. exp) (A·g ⁻¹ Pt)
					(A·g ⁻¹ Pt)	(μA·cm ⁻² ESA)	
GC900-Fe	19.3	88.9	2.3	2.7 (0.4)	242	272	
GC1000-Fe	20.8	65.6	2.7	2.9 (0.5)	162	247	101
GC900-Ni	20.0	93.4	2.5	2.6 (0.5)	174	186	83
GC1000-Ni	19.9	80.2	2.7	2.7 (0.5)	248	309	
Pt/Vulcan	20.9	73.6	2.2	2.6 (0.5)	192	261	93

^a Mean Pt size. In parentheses are indicated the standard deviations ^b This measurement was obtained after 5 s at 0.8 V.

TABLE 3: Pt Content by XPS Characterization

catalyst	Pt _{4f}		
	% Pt(0)	% Pt(II)	Pt(II)/Pt(0)
Pt/CG900-Ni	74.5	25.5	0.34
Pt/CG1000-Ni	82.7	17.3	0.21
Pt/CG900-Fe	77.0	23.0	0.30
Pt/CG1000-Fe	79.9	20.1	0.25
Pt/Vulcan	70	30	0.43

The N₂ sorption isotherms for the iron catalyzed samples before (C1000-Fe) and after (GC1000-Fe) the removal of the amorphous carbon are shown in Figure 3. The C1000-Fe sample exhibits a type IV isotherm with a H2 hysteresis loop, which is indicative of constrictions probably associated with disordered carbon. The N₂ sorption isotherms obtained for the C1000-Ni, C900-Fe, and C-900-Ni samples display a similar shape (data not shown). In contrast, for the GCNs, the N₂ sorption isotherms do not contain a hysteresis loop and they exhibit high nitrogen adsorption uptakes for relative pressures > 0.9. A representative example is provided in Figure 3 which shows the N₂ sorption isotherm obtained for the GC1000-Fe sample. The shape of this isotherm is typical of nanosized materials that do not contain framework-confined pores. In this case, the adsorption occurs at the outer surface of the nanoparticles and the estimated BET surface areas match the external surface area. This was confirmed by the results obtained from the α-plot analysis of the N₂ adsorption branch. According to these results the surface area of these materials is easily accessible, which is important for their application as electrocatalytic supports. The textural properties for the GCNs are listed in Table 1. The data shown in Table 1 reveal that the specific surface area of the GCNs diminishes as their crystallinity increases.

3.2. Characterization of the Pt/GCNs. The TEM images obtained for the Pt nanoparticles supported on the GCNs clearly show that the catalyst nanoparticles are highly dispersed over the GCNs (Figure 4). The size histograms of the deposited Pt nanoparticles (Figure 4, Insets) which were obtained by analyzing the TEM images reveal a narrow size distribution, the mean Pt size ranging between 2.6 and 2.9 nm (see Table 2). The high dispersion of Pt nanoparticles over the GCN supports is a consequence of the fact that PVP provides steric hindrance and therefore achieves results similar to those of surfactants in preventing nanoparticle aggregation.^{21,22} These results show that the amount of PVP used is enough to prevent particle agglomeration and to ensure a uniform covering of the carbon support.

The crystalline structure of the Pt nanoparticles deposited over the GCNs was examined by means of X-ray diffraction analysis (Figure 5). The peak at 2θ ~ 26° is associated to the (002) diffraction of GCNs (see Figure 2b) and the peaks at 2θ = 39.7°, 46.3°, 67.4°, and 81.2° can be assigned respectively to the (111), (200), (220), and (311) planes of the face-centered cubic (fcc) structure of the Pt.²³ The Pt crystallite size was deduced by

means of Scherrer's equation applied to the (111) diffraction peak, leading to values similar to those obtained from TEM analysis (Table 2).

The amount of platinum in the Pt/GCNs catalysts was estimated by means of the thermogravimetric analysis. The amount of Pt in these samples is around 20 wt % (see Table 2), in agreement with the theoretical amount employed in the preparation of the samples. The weight loss curves obtained for Pt/CG1000-Fe and Pt/Vulcan are represented in Figure 6. It can be seen that the oxidation temperature for the Pt/CG1000-Fe sample is significantly higher (~ 100 °C) than that of the Pt/Vulcan sample, due to the higher crystallinity of the GCNs compared to the carbon black. This result proves that the GCN supports have better stability against oxidation than carbon black, an important finding considering that carbon corrosion under an oxidative environment will lead to a considerable reduction of the durability of the catalytic system.

XPS was used to examine the surface oxidation state of Pt in the catalysts. The Pt 4f core level spectra of Pt/CG1000-Ni, Pt/CG1000-Fe, and Pt/Vulcan are shown in Figure 7. It can be seen that the Pt 4f signal consists of two doublets from the spin-orbit splitting of the 4f_{7/2} and 4f_{5/2} states. The most intense pair of peaks (71.2 and 74.4 eV) is associated to metallic Pt. The second doublet (72.5 and 75.8 eV) can be assigned to the chemical state of Pt (II) as a consequence of the surface oxidation of the surface platinum that is in contact with air²⁴ during the catalysts preparation. The slight shift of the doublets to higher binding energies than the ones expected (71.1 and 72.4 eV) might be due to the interaction of the Pt particles with the support²⁵ or to the small size of the Pt particles.²⁶ The relative heights of the doublets indicate that metallic Pt is the predominant species. Table 3 shows the percentage of Pt and Pt(II) and the relation between these two species. It can be observed that the amount of oxidized platinum (Pt(II)/Pt(0) ratio) increases with the decrease of the particle size in the catalyst, and then, the increase of the platinum surface.

3.3. Electrocatalytic Activity of Pt/GCNs. Figure 8 shows the stabilized voltammograms obtained for the Pt/CG900-Ni, Pt/CG1000-Fe and Pt/Vulcan catalysts at a scan rate of 50 mV·s⁻¹ in 0.5 M H₂SO₄. The voltammetric profile is typical of a polycrystalline Pt with well-defined hydrogen adsorption and desorption peaks over the different faces of the Pt in the potential range of 0.06–0.4 V vs RHE. These voltammograms were used to estimate the electroactive surface area of Pt (ESA) as described in the experimental section. The ESA values deduced for the different catalysts are summarized in Table 3. The Pt/GCNs catalysts possess large values, which are in general higher than that measured for the sample used as reference (Pt/Vulcan). These results show that the metal nanoparticles are widely dispersed (see Figure 4) and that they exhibit high catalytic activity, confirming the usefulness of GCNs as electrocatalytic supports. In fact, the Pt/GCNs samples have higher ESA values than those normally reported for the electrocatalysts found in

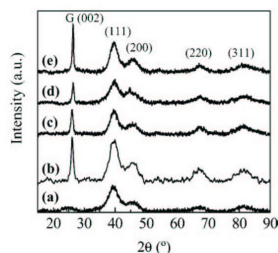


Figure 5. XRD patterns of the Pt/GCNs: (a) Pt/Vulcan, (b) Pt/GC900-Ni, (c) Pt/GC1000-Ni, (d) Pt/GC900-Fe, and (e) Pt/GC1000-Fe.

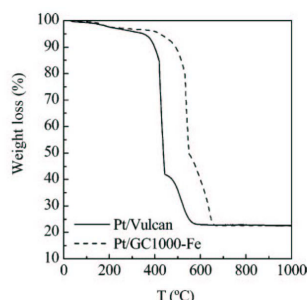


Figure 6. TGA curves of the Pt/GCNs.

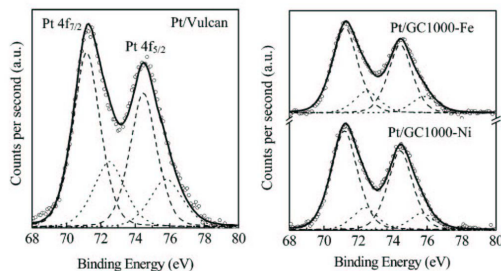


Figure 7. Pt 4f photoelectron spectra of the Pt/GCNs.

the literature,²⁷ including the commercial catalysts such as the HiSpec9100 catalyst (Johnson Matthey), which has an ESA = 42.3 m²·g⁻¹ Pt.^{27f} However, the Pt/GC1000-Fe shows a lower electroactive surface area of platinum than the other prepared electrocatalysts. This could be a consequence of a higher platinum nanoparticle size in this electrocatalyst in relation to the other samples (see Table 2). Thus, the histogram in Figure 4d (inset) shows a small shift of the distribution to higher particle sizes compared to the other samples. From TEM inspection it was observed that for this sample the Pt nanoparticles form aggregates, which may cause a decrease in the platinum electroactive surface area. The carbon support in this catalyst has the highest structural order, so it has fewer defects and edge sites to which nanoparticles may be attached. It possesses also the lowest BET surface area. Both of these factors may lead to an increase in the agglomeration of platinum nanoparticles.

The catalytic activity of the prepared electrocatalysts toward methanol electrooxidation was also analyzed. Figure 9a shows the cyclic voltammograms obtained during the 14th cycle for the Pt/GC900-Ni, Pt/GC900-Fe and Pt/Vulcan electrocatalysts in a 0.1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ solution. A similar voltammetric behavior has been observed for the rest of the

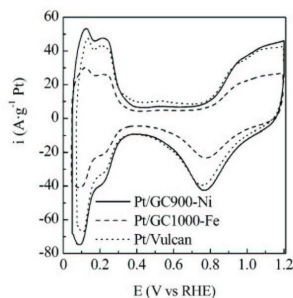


Figure 8. Cyclic voltammograms for the Pt/GC900-Ni, Pt/GC1000-Fe, and Pt/Vulcan electrodes in a 0.5 M H₂SO₄ solution at 50 mV·s⁻¹.

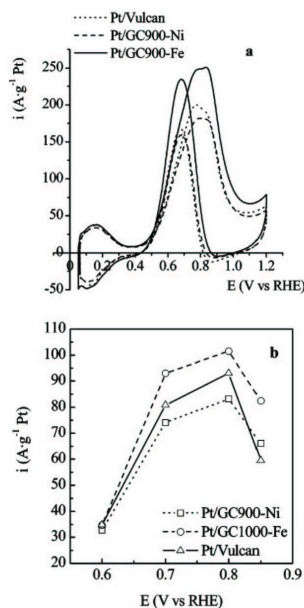


Figure 9. (a) Cyclic voltammograms of room-temperature methanol oxidation on the Pt/GC900-Ni, Pt/GC1000-Fe, and Pt/Vulcan catalysts in 0.1 M CH₃OH in 0.5 M H₂SO₄ at 50 mV·s⁻¹; (b) *I*-*V* (5 s) curves derived from chronoamperometry experiments for the Pt/GC900-Ni, Pt/GC1000-Fe and Pt/Vulcan catalysts in a 0.1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄ solution.

catalysts. The maximum current for the methanol electrooxidation in the forward scan was observed at around 0.80 V for Pt/GCNs and 0.77 V for Pt/Vulcan with the appearance of two overlapping oxidation peaks. During the reverse scan only one oxidation peak was observed for all the electrocatalysts at around 0.70 V. Table 2 shows the values of electrocatalytic activity of the prepared catalysts. The electrocatalytic activities, evaluated as the current per gram of platinum at the maximum of the anodic peak in the forward scan, subtracting the double layer contribution, are comparable to others reported in the literature for Pt supported catalysts^{28–30} (Table 2). Furthermore two of the Pt/GCNs electrocatalysts possess higher electrocatalytic activity than Pt/Vulcan (v.g. GC900-Fe and GC1000-Ni). On the other hand, the Pt/GC1000-Fe electrocatalyst has the lowest electrocatalytic activity per gram of platinum, but the activity increases when referred to ESA. This result could suggest that

Synthesis of Graphitic Carbon Nanostructures

the reaction is structure sensitive, however no differences in the voltammogram (Figure 8) to the other catalysts are observed. Table 2 shows that the values of electrocatalytic activity of the Pt/GCNs are, in general, similar or higher than the Pt/Vulcan. Chronoamperometric experiments (Figure 9b) have been also performed at four potential steps from 0.2 V to 0.60, 0.70, 0.80 and 0.85 V for 50 s. The potentiostatic current decreased rapidly for all the catalysts following a diffusion controlled reaction. Figure 9b shows the electrocatalytic activity for three different catalysts measured at 5 s plotted for the different potential steps. A highest value is obtained for all the catalysts at 0.8 V (Figure 9b), which agrees with the potential of the maximum current in the cyclic voltammograms.

4. Conclusions

In summary, we have illustrated a simple synthetic method for successfully obtaining nanosized graphitic carbon having a variety of morphologies (i.e., nanocapsules, nanocoils and nanoribbons) from sawdust. The methodology employed to obtain these carbon nanoparticles is based on the carbonization (≤ 1000 °C) of sawdust in the presence of Fe or Ni. These nanostructures exhibit a high crystallinity as evidenced by TEM/SAED, XRD, and Raman spectra. We also observed that the use of iron instead of nickel as a catalyst for graphitization produces carbon materials (nanoribbons) with a higher degree of structural order.

Nanostructured graphitic carbon was used as a support in the preparation of Pt electrocatalysts and the electrocatalytic activity toward methanol oxidation was measured. The Pt electrocatalysts were characterized by cyclic voltammetry, XRD and TEM techniques. The electrocatalysts obtained exhibited a good distribution of Pt nanoparticles and nanoparticle sizes of around 2–3 nm. The electroactive surface areas measured by cyclic voltammetry were around $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Pt. These electrocatalysts were examined for their voltammetric behavior toward methanol electrooxidation. Their electrocatalytic activity being around $250 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ Pt. We observed that an increase in the structural order of the nanostructured graphitic carbon supports favors the agglomeration of platinum particles. In spite of this, these highly graphitized materials exhibit a high electrocatalytic activity toward methanol oxidation. Taking into account the low cost of this raw material, the employ of the sawdust-based GCNs as electrocatalytic supports could have a great practical interest.

Acknowledgment. The financial support for this research provided by the Spanish MCYT (MAT2005-00262, MAT2004-01479 and FEDER) is gratefully acknowledged. M.S. acknowledges the assistance of the Spanish MCYT for the award of a FPU grant. The authors acknowledge J. L. Baldonado (UCM) for the TEM images of GCNs. C.S. thanks the UA for a FPU grant.

References and Notes

- (1) (a) Subramoney, S. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1157–1171. (b) Xia, Y. N.; Yang, P. D.; Sun, Y. G.; Wu, Y. Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y. D.; Kim, F.; Yan, Y. Q. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353–389. (c) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58. (d) Ajayan, P. M.; Zhou, O. Z. *Top. Appl. Phys.* **2001**, *80*, 391–425. (e) Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. *Appl. Catal. A* **2003**, *253*, 337–358. (f) De Jong, K. P.; Geus, J. W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2000**, *42*, 481–510. (g) Rodriguez, N. M. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 3233–3250. (h) Xu, B. S.; Guo, J. J.; Wang, X. M.; Liu, X. G.; Ichinose, H. *Carbon* **2006**, *44*, 2631–2634. (i) Liu, Y.; Shen, Z. *Carbon* **2005**, *43*, 1557–83.
- (2) (a) Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Van Schalkwijk, W. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377. (b) Frackowiak, E.; Beguin, F. *Carbon* **2001**, *39*, 937–950. (c) Zuttel, A.; Sudan, P.; Mauron, P.; Kiyobayashi, T.; Emmenegger, C.; Schlapbach, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 203–212. (d) Strobel, R.; Garche, J.; Moseley, P. T.; Jorissen, L.; Wolf, G. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 781–801. (e) Orimo, S.; Zuttel, A.; Schlapbach, L.; Majer, G.; Fukunaga, T.; Fujii, H. *J. Alloys Compd.* **2003**, *356*, 716–719. (f) Liu, H.; Song, C.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P. *J. Power Sources* **2006**, *155*, 95–110. (g) Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Nature* **2001**, *412*, 169–172.
- (3) (a) Liu, Z. L.; Lin, X. H.; Lee, J. Y.; Zhang, W.; Han, M.; Gan, L. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 4054–4060. (b) Li, W. Z.; Liang, C. H.; Qiu, J. S.; Zhou, W. J.; Han, H. M.; Wei, Z. B.; Sun, G. Q.; Xin, Q. *Carbon* **2002**, *40*, 791–794. (c) Raffaele, R. P.; Landi, B. J.; Harris, J. D.; Bailey, S. G.; Hepp, A. F. *Mater. Sci. Eng., B* **2005**, *116*, 233–243.
- (4) (a) Bessel, C. A.; Laubernds, K.; Rodriguez, N. M.; Baker, R. T. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1115–1118. (b) Steigerwalt, E. S.; Deluga, G. A.; Lukehart, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 760–766. (c) Steigerwalt, E. S.; Deluga, G. A.; Cliffl, D. E.; Lukehart, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8997–8101. (d) Tang, H.; Chen, J. H.; Nie, L. H.; Liu, D. Y.; Deng, W.; Kuang, Y. F.; Yao, S. Z. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269*, 26–31.
- (5) (a) Hyeon, T.; Han, S.; Sung, Y. E.; Park, K. W.; Kim, Y. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4352–4356. (b) Park, K. W.; Sung, Y. E.; Han, S.; Yun, Y.; Hyeon, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 939–944.
- (6) (a) Chai, G. S.; Yoon, S. B.; Kim, J. H.; Yu, J. S. *Chem. Commun.* **2004**, *23*, 2766–2767. (b) Han, S.; Yun, Y.; Park, K. W.; Sung, Y. E.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1922–1925.
- (7) (a) Tan, C. K.; Loh, K. P.; Thong, J. T. L.; Sow, C. H.; Zhang, H. *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 902–906. (b) Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49–54. (c) Ma, Y.; Hue, Z.; Huo, K.; Lu, Y.; Hu, Y.; Liu, Y.; Hu, J.; Chen, Y. *Carbon* **2005**, *43*, 1667–1672. (d) Endo, M.; Takeuchi, K.; Kobori, K.; Takahashi, K.; Kroto, H. W.; Sarkar, A. *Carbon* **1995**, *33*, 873–881. (e) Meyyappan, M.; Delzeit, L.; Cassell, A.; Hash, D. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2003**, *12*, 205–216.
- (8) (a) Derbyshire, F. J.; Presland, A. E. B.; Trimm, D. L. *Carbon* **1975**, *13*, 111–113. (b) Marsh, H.; Warburton, A. P. *Pure Appl. Chem.* **1970**, *20*, 133–142. (c) Oya, A.; Otani, S. *Carbon* **1979**, *17*, 131–137. (d) Oya, A.; Marsh, H. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 309–322.
- (9) Sevilla, M.; Fuertes, A. B. *Carbon* **2006**, *44*, 468–474.
- (10) Maksimova, N. I.; Krivonuchko, O. P.; Mestl, G.; Zaikovskii, V. I.; Chuvilin, A. L.; Salanov, A. N.; Burgin, E. B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 301–307.
- (11) Marsh, H.; Crawford, D.; Taylor, D. W. *Carbon* **1983**, *21*, 81–87.
- (12) Oya, A.; Yutaka, A. M.; Otani, S. *Fuel* **1980**, *59*, 595–598.
- (13) Chen, M.; Xing, Y. *Langmuir* **2005**, *21*, 9334–9338.
- (14) Zaragoza-Martín, F.; Sopena-Escario, D.; Morallón, E.; Salinas-Martínez-de Lecea, C. *J. Power Sources*, submitted for publication.
- (15) Woods, R. *Electroanal. Chem. Interface Electrochem.* **1974**, *49*, 217–226.
- (16) Inagaki, M. *New Carbons. Control of Structure and Functions*; Elsevier: Amsterdam, 2000.
- (17) Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2875–2879.
- (18) Salver-Disma, F.; Tarascon, J.-M.; Clindard, C.; Rouzaud, J.-N. *Carbon* **1999**, *37*, 1941–1959.
- (19) Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U. *Carbon* **2005**, *43*, 1731–1742.
- (20) Lespade, P.; Marchand, A.; Couzi, M.; Cruege, F. *Carbon* **1984**, *22*, 375–385.
- (21) Lin, K. J.; Chen, L. J.; Prasad, M. P.; Cheng, C. Y. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1845–1849.
- (22) Chen, C. W.; Tano, D.; Akashi, M. J. *Colloid Interface Sci.* **2000**, *225*, 349–358.
- (23) Fujiwara, N.; Yasuda, K.; Ioroi, T.; Siroama, Z. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4079–4084.
- (24) (a) Zhang, X.; Chan, K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 451–459. (b) Onoe, T.; Iwamoto, S.; Inoue, M. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 701–706. (c) Prabhuram, J.; Zhao, T. S.; Liang, Z. X.; Chen, L. R. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2649–2656.
- (25) (a) Wu, G.; Chen, Y. S.; Xu, B.-Q. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1237–1243. (b) Shukla, A. K.; Arico, A. S.; El-Khatib, K. M.; Kim, H.; Antonucci, P. L.; Antonucci, V. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *137*, 20–29.
- (26) Roth, C.; Gotees, M.; Fuess, H. J. *Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 793–798.

9756 *J. Phys. Chem. C, Vol. 111, No. 27, 2007*

Sevilla et al.

(27) (a) Tamizhmani, G.; Dodelet, J. P.; Guay, D. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 18–23. (b) Fournier, J.; Faubert, G.; Tilquin, J. Y.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J. P. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 145–154. (c) Perez, J.; Gonzalez, E. R.; Ticianelli, E. A. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1329–1339. (d) Ciureanu, M.; Wang, H. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4031–4040. (e) Marie, J.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chatenet, M.; Pradourat, A.; Chainet, E. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 88–96. (f) Joo, S. H.; Pak, C.; You, D. J.; Lee, S.-A.; Lee, H. I.; Kim, J. M.; Chang, H.; Seung, D.

Electrochim. Acta **2006**, *52*, 1618–1626. (g) Xu, B.; Yang, X.; Wang, X.; Guo, J.; Liu, X. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 160–164.

(28) Liu, Z.; Ling, X. Y.; Su, X.; Lee, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8234–8240.

(29) Mu, Y.; Liang, H.; Hu, J.; Jiang, L.; Wan, L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22212–22216.

(30) Sen, F.; Gökagaç, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1467–1473.

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of Power Sources 171 (2007) 546–551

www.elsevier.com/locate/jpowsour

Short communication

Saccharide-based graphitic carbon nanocoils as supports for PtRu nanoparticles for methanol electrooxidation

Marta Sevilla^a, Grzegorz Lota^b, Antonio B. Fuertes^{a,*}^a Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain^b Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Poznań University of Technology, 60-965 Poznań, ul. Piotrowo 3, PolandReceived 16 January 2007; received in revised form 8 May 2007; accepted 26 May 2007
Available online 6 June 2007

Abstract

Highly graphitic carbon nanocoils were synthesised from the catalytic graphitization of carbon spherules obtained by the hydrothermal treatment of different saccharides (sucrose, glucose and starch). This nanostructured carbon was characterized by X-ray power diffraction, N₂ adsorption and microscopy techniques (SEM and TEM). The carbon nanocoils were used as a support for PtRu nanoparticles, which were well-dispersed over the carbon surface. This catalytic system was investigated for use as an electrocatalyst for methanol electrooxidation in an acid medium. The experiments were carried out at two working temperatures (25 °C and 60 °C). It was found that the carbon nanocoils supporting PtRu nanoparticles exhibit a high catalytic activity, which is even higher than that of conventional carbon supports (Vulcan XC-72R). We believe that the high electrocatalytic activity of the carbon nanocoils presented here is due to the combination of a good electrical conductivity, derived from their graphitic structure, and a wide porosity that allows the diffusional resistances of reactants/products to be minimized.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Carbon nanocoils; Graphitic carbon; Electrocatalysts; Methanol oxidation; Direct methanol fuel cells

1. Introduction

The synthesis of nanostructured graphitic carbon materials (i.e. nanofibers, nanotubes, nanocoils, nanoparticles, nanocapsules, etc.) has recently generated a great deal of attention due to their possible applications in areas such as electron field emitters, hydrogen storage, electrical double layer capacitors, catalytic supports, etc. [1–6]. More specifically, the application of graphitic carbon nanostructures as supports for noble metal nanoparticles in the electrodes of direct methanol fuel cells (DMFC) is important because they have the properties suited to this application [6–12]. Indeed, the carbons to be used as electrocatalytic supports in DMFC must exhibit a good electronic conductivity, a high resistance to corrosion and a relatively large porosity made up of wide pores. However, it is difficult to synthesise low-cost carbon materials that combine all of these characteristics. Most nanostructured graphitic carbons that are

suitable for this application (i.e. carbon nanotubes, graphitic carbon nanofibers, etc.) require complex and expensive production steps (i.e. laser evaporation, arc discharge, thermal CVD, etc.). It is essential therefore to develop simple and low-cost synthetic methods in order to produce nanostructured graphitic carbons suitable for use as electrocatalytic supports in DMFC systems. Hyeon et al. recently reported a procedure to prepare nanostructured carbons for application as electrocatalytic supports [6–8]. They used a resorcinol-formaldehyde gel doped with transition metals as a precursor to obtain nanostructures of graphitic carbon and, in addition, they demonstrated that these materials are excellent supports for the electrodes of direct methanol fuel cells.

Recently we developed a novel and simple synthetic strategy for fabricating carbon nanostructures of high crystallinity (unpublished results). This synthetic method is based on the use of low-cost and widely available saccharides (i.e. glucose, sucrose and starch) as a carbon precursor and the use of different metals as catalysts to produce, at relatively low temperatures (≤ 1000 °C), graphitic nanostructures identified as carbon nanocoils. Here, we investigate the performance of the PtRu nanoparticles deposited on the graphitic carbon nanocoils

* Corresponding author.

E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

in methanol electrooxidation. In order to evaluate their performance as electrocatalytic supports for carbon nanocoils, we compare the results obtained from these materials with those deduced from the employment of carbon black (Vulcan XC-72R).

2. Experimental

2.1. Synthesis and characterization of graphitic carbon nanostructures

As a first step in our synthetic scheme, carbon spherules were prepared by a hydrothermal method as reported by Wang et al. [13–15] by using as starting material various saccharides: (a) monosaccharide (D-glucose), (b) disaccharide (sucrose) or (c) polysaccharide (starch from potato). These saccharides were purchased from Aldrich. The preparation of graphitic carbon was carried out as follows. The saccharide (9 g glucose, 4.3 g starch or 9 g sucrose) was dissolved in water (50 mL) and the mixture was placed in a Teflon-lined autoclave and maintained at a temperature of: 240 °C for 30 min for glucose, 200 °C (5 h) for starch and 190 °C (4 h) for sucrose. The solid products obtained consist of carbon spherules, which were retrieved by centrifugation. This material was impregnated with a solution of nickel nitrate in ethanol ($3 \text{ mmol Ni}(\text{g carbon})^{-1}$) and then thermally treated under nitrogen up to 900 °C for 3 h. In order to eliminate the metal nanoparticles formed during the graphitization step, the carbonized material was treated with an acid (HCl, 20 wt%). Subsequently, in order to remove the amorphous carbon, the carbon sample was treated under reflux for 2 h with an oxidising mixture whose molar composition was $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{KMnO}_4 = 1:0.01:0.003$. Finally, the solid residue was separated by centrifugation, treated with HCl (20 wt%) to remove the MnO_2 , rinsed with abundant water and oven-dried at 120 °C for 3 h. The obtained sample is almost exclusively made up of graphitic carbon. Depending on the saccharide used in the synthesis, the obtained graphitic carbons were denoted as: GC (glucose-based), SC (sucrose-based) and AC (starch-based).

Adsorption measurements of the graphitized materials were performed using a Micromeritics ASAP 2010 volumetric adsorption system. The BET surface area was deduced from the analysis of the isotherm in the relative pressure range of 0.04–0.20. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). Transmission electron micrographs (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) patterns were taken on a JEOL (JEM-2000 FX) microscope operating at 200 kV. High resolution transmission electron micrographs (HRTEM) were taken on a JEOL (JEM-3000 F) microscope operating at 300 kV.

2.2. Preparation of Pt/Ru–C catalysts and electrochemical measurements

PtRu (50:50 at.%) nanoparticles purchased from Alfa Aesar Johnson Matthey were deposited on the carbon supports according to the suspension method described elsewhere [9]. The

catalyst was deposited in the same mass proportion for all carbon materials: GC (glucose-based), SC (sucrose-based), AC (starch-based) and XC 72R (Vulcan XC-72R) (90% carbon material–10% Pt/Ru). The final masses of all the samples were around 100 mg.

The electrochemical oxidation of methanol in an acidic medium ($1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) was investigated by the voltammetry method at a scan rate of 5 mV s^{-1} using a three electrode cell. The counter electrode was platinum, whereas the reference electrode was mercury/mercurous sulphate ($\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$) in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (MMS). The working electrode had a geometrical area of 0.8 cm^2 and the electrode mass was 5 mg. Impedance spectroscopy measurements were performed with an amplitude of 10 mV in the frequency range of 10 kHz to 10 mHz at different potentials (from -0.25 V to 0.25 V versus MMS with step 0.125 V). All the results were obtained at 25 °C and at 60 °C. For all electrochemical measurements the potentiostat/galvanostat (AUTOLAB ECOCHEMIE BV-PGSTAT 30/FRA2) and ARBIN Instruments BT2000 were used.

3. Results and discussion

The hydrothermal treatment of saccharides at temperatures $>160 \text{ °C}$ produces via an emulsion polymerization mechanism carbon materials with a perfect spherical morphology and smooth surfaces [16]. As an example, Fig. 1a shows a typical SEM image of carbon spherules prepared by the hydrothermal treatment of starch at 200 °C. The carbon materials obtained by this technique contain abundant oxygen functional groups ($-\text{OH}$, $-\text{CO}$, $-\text{COOH}$, etc.) as deduced by FTIR spectroscopy (data not shown). This is important because these groups facilitate the impregnation and dispersion of the metallic salt (nickel nitrate) and also favour the formation of graphitic carbon [17]. The thermal treatment and removal of nickel nanoparticles give rise to a material composed of graphitic carbon nanostructures (formed around metal nanoparticles) embedded in a matrix of amorphous carbon. This amorphous carbon has a low crystallinity and a porosity made up of narrow pores. Such properties are undesirable in an electrocatalytic support. It is therefore necessary to selectively remove the amorphous carbon so that only the graphitic carbon is preserved. To achieve this objective, the carbon material is oxidised in liquid phase by KMnO_4 in the presence of H_2SO_4 under reflux [7]. Under these harsh oxidising conditions, the amorphous carbon is converted into soluble compounds whereas the graphitic carbon is retained almost unchanged. The insoluble fraction recovered after removal of the amorphous carbon is composed exclusively of carbon nanostructures as deduced by electron microscopy (SEM and TEM). Thus, Fig. 1b shows that the solid carbon residue obtained after the oxidation step consists of agglomerates made up of elongated nanoparticles of around 100 nm. TEM examination of these nanoparticles reveals that they are carbon nanocoils, as is clearly illustrated in Fig. 1c. These carbon nanocoils have diameters in the 80–120 nm range. They exhibit a high crystallinity as can be deduced from the SAED pattern (Fig. 1d) which shows diffraction rings that are consistent with the presence of

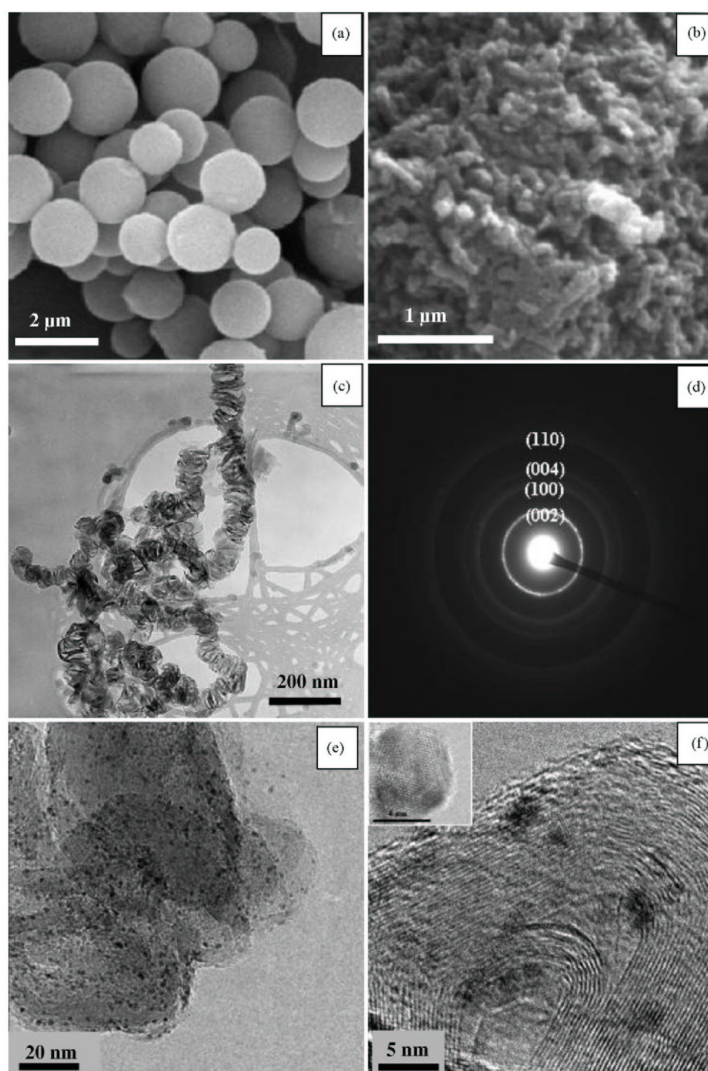


Fig. 1. SEM images of: (a) carbon microspheres obtained from starch through a hydrothermal route, (b) carbon nanostructures obtained from starch by catalytic graphitization and subsequent oxidation. TEM images of (c) carbon nanocoils obtained from sucrose, (d) selected area electron diffraction of carbon nanocoils obtained from sucrose, (e) PtRu nanoparticles (dark points) dispersed over the sucrose-based carbon support. (f) HRTEM image of graphitic carbon nanostructures (sucrose-based) with deposited catalyst nanoparticles (dark points) (inset, detail of PtRu nanoparticle showing the cubic structure).

a graphitic structure. The high crystallinity of the synthesised nanostructures is also evidenced from the HRTEM image shown in Fig. 1e which reveals well-defined (002) lattice fringes. The XRD diffraction pattern obtained for the sucrose-based carbon (Fig. 2) confirms that these nanostructures are well-graphitized as can be inferred from the very narrow peak at $2\theta = 26.1^\circ$ corre-

sponding to the (002) reflection (d_{002} -spacing of 0.340 nm and a crystallite size perpendicular to the basal plane L_c of 12 nm). These graphitic materials have a relatively large BET surface area of around $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In Fig. 2b is represented the nitrogen sorption isotherm for the glucose-based nanocoils. It exhibits a large adsorption uptake for relative pressures >0.9 , which is

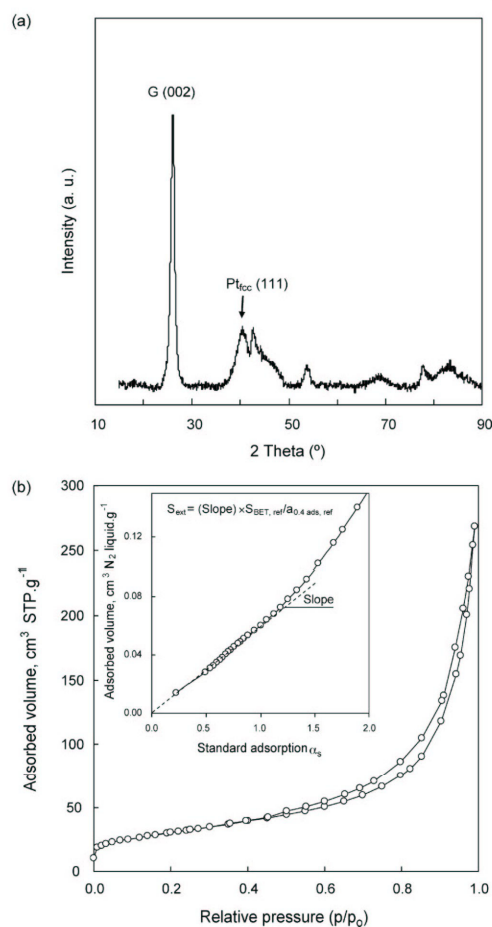


Fig. 2. (a) XRD pattern of the carbon nanocoils (sucrose-based) supporting the catalyst nanoparticles (PtRu) and (b) nitrogen adsorption isotherm of the glucose-based carbon nanocoils. Inset in (b): α_s plot obtained for the isotherm. In this figure is illustrated the method employed for the calculation of the external surface area. $S_{BET,ref}$ is the BET surface area of material used as reference and $a_{0.4ads,ref}$ is the amount of nitrogen ($\text{cm}^3 \text{N}_2 \text{ liquid g}^{-1}$) adsorbed by the reference solid at a relative pressure of 0.4. For details see [22].

typical for nanosized materials that do not contain framework-confined pores. This is coherent with the morphology observed by TEM inspection for the carbon nanocoils (see Fig. 1c). The α_s -plot analysis of the N_2 adsorption branch (Fig. 2a, inset) reveals that this material does not contain micropores. Moreover, the external surface area calculated from the α_s -plot method as indicated in Fig. 2b (inset) ($\sim 140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) match to the BET surface area ($\sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), which shows that this material does not contain framework-confined mesopores. The rest of the saccharide-based nanocoils have similar textural properties. These results indicate that the surface area of these materials con-

sists of the external surface area, which implies the mass transfer resistances of reactants/products involved in the electrooxidation of methanol are minimized. The electrical conductivity of these samples was measured at a pressure load of $\sim 7 \text{ MPa}$ and it was found that they have values in the $3\text{--}5 \text{ S cm}^{-1}$ range (the EC for Vulcan XC-72R at 7 MPa is $\sim 8 \text{ S cm}^{-1}$).

The TEM image of the supported PtRu nanoparticles shows that they are highly dispersed over the carbon nanocoils (Fig. 1e). These PtRu nanoparticles have an average particle size in the 3–4 nm range (i.e. 3 nm, 3 nm and 4 nm for the GC, SC and AC supports, respectively) as estimated by means of the Scherrer equation applied to the $\text{Pt}_{fcc}(111)$ XRD peak (Fig. 2). These values are in a good agreement with the results deduced from the HRTEM images (Fig. 1f). The high crystallinity of the deposited PtRu nanoparticles is evidenced by the HRTEM images (see Fig. 1f, inset).

The performance of the carbon nanocoils supporting the PtRu catalytic nanoparticles for methanol electrooxidation was examined by means of cyclic voltammetry experiments. Fig. 3a shows the curves obtained for the AC sample and for the reference material (Vulcan XC-72R) at two different working temperatures, 25 °C and 60 °C. The highest values for the current density

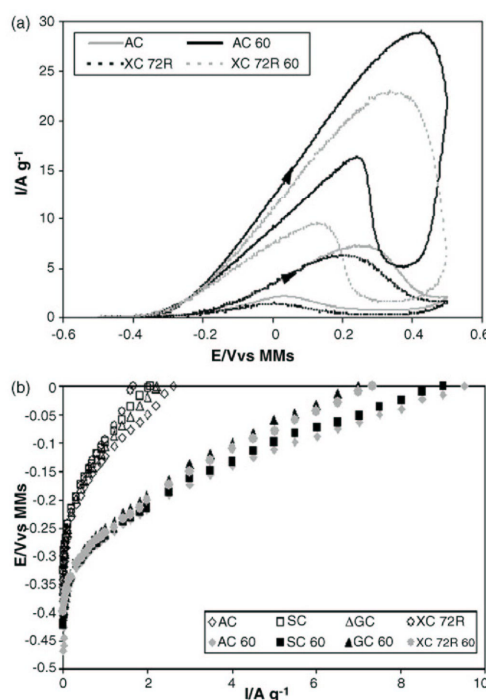


Fig. 3. (a) Cyclic voltammetry characteristics (5 mV s^{-1}) for the oxidation of methanol on Pt–Ru particles deposited on AC (starch-based) and XC 72R (Vulcan XC-72R) at 25 °C and at 60 °C. (b) Polarization characteristics for methanol oxidation at 25 °C and at 60 °C for different carbon materials.

are $\sim 6.7 \text{ A g}^{-1}$ at 25°C and $\sim 29 \text{ A g}^{-1}$ at 60°C . These data show that the change in working temperature from 25°C to 60°C dramatically increases (ca. by four times) the response of the current. The results shown in Fig. 3a also illustrate that at both temperatures, the AC–PtRu electrocatalyst shows a higher methanol oxidation current density compared to the reference material (Vulcan XC-72R). Significantly, although the Vulcan XC-72R has a greater BET surface area ($\sim 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and a higher electrical conductivity (8 S cm^{-1}) compared to the AC sample ($160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and 3 S cm^{-1} , respectively), the measured current density is around 20% smaller. Similar results were obtained for the other saccharide-based carbon nanocoils. In our opinion this behaviour is due to the fact that the unique structural characteristics of carbon nanocoils here synthesised favour the mass transfer of reactants/products. In contrast, the Vulcan XC-72R contains a high fraction of micropores $< 2 \text{ nm}$ [18] which induce a poor PtRu utilization due to the resistance to the diffusion of methanol and products generated during electrooxidation process. This result is in agreement with those recently reported by Wu et al. [19], which showed that the Pt supported over carbon nanotubes exhibits better catalytic performance towards methanol oxidation compared to Pt/Vulcan XC-72R. In opinion of these authors, this result is because the carbon nanotubes possess a wider porosity compared to the carbon black that contains a high number of micropores, which are difficult to access by solvated ions. Similarly, Hyeon et al. [8] also suggested that the unique pore characteristics of the graphitic carbon nanos-structures (synthesised by carbonization of a polymeric gel), which favour the diffusion of methanol and the removal of

the by-products, are responsible for the high electrocatalytic activity.

By analysing the change in current density with the applied potential it is possible to evaluate fuel cell performance. With this purpose we measured the polarization curves at 25°C and 60°C , for the different samples supporting the PtRu nanoparticles (Fig. 3b). The saccharide-based carbons exhibit, at both working temperatures, an excellent performance, which is superior to that of Vulcan XC-72R. The kinetics of methanol oxidation was studied by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Fig. 4 shows the EIS measurements obtained at 25°C (Fig. 4a) and at 60°C (Fig. 4b) for the AC sample at different potentials ranging from -250 mV to $+250 \text{ mV}$ versus MMS. The semicircles observed at high frequencies correspond to the electron transfer limited processes. It is known, that the mechanism of the methanol electrooxidation involves several reactions. Two of them depend on potential [20]:



As potential increases the diameter of semicircle decreases, indicating that the charge transfer resistance gets smaller. The smallest value of R reflects the optimum conditions for methanol oxidation. In other hand, when the potential reaches a limit value (0 V versus MMS), the rates of adsorption and oxidation of the methanol molecules became slower due to the coverage of the active sites of catalyst by the (OH) species [21]. In consequence, the semicircles are became larger (see Fig. 4a and b), which

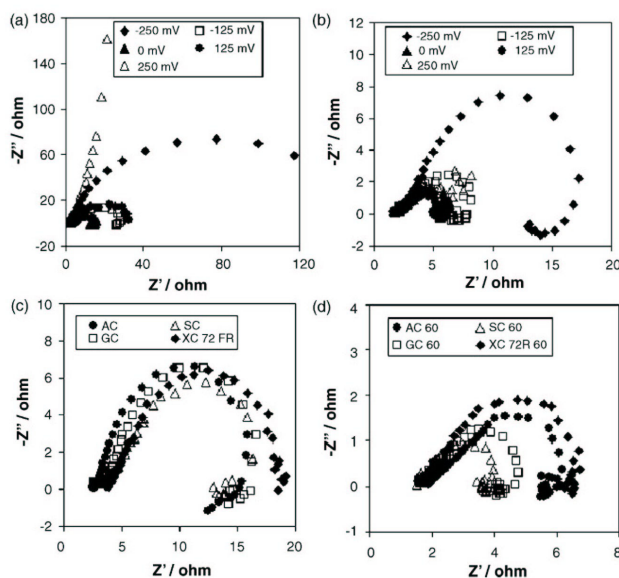


Fig. 4. Impedance spectroscopy plots for methanol electrooxidation: (a) for the AC sample at 25°C at different potentials; (b) for the AC sample at 60°C at different potentials; (c) for all the samples at 0 V (vs. MMS) and at 25°C ; (d) for all samples at 0 V (vs. MMS) and at 60°C .

reveals that the reaction rate of methanol electrooxidation is slower.

The comparison of the results shown in Fig. 4a and b reveals that an increase in working temperature from 25 °C to 60 °C leads to a notable improvement in the efficiency of methanol oxidation. This is a consequence of a reduction in the blockage of the surface of the electrocatalyst as the temperature increases. Fig. 4c and d provides a comparison of the EIS measurements obtained for all the samples at a constant selected potential (0 V versus MMS) and at the working temperatures of 25 °C (Fig. 4c) and 60 °C (Fig. 4d). The results obtained at 25 °C (Fig. 4c) indicate that samples exhibit a similar behaviour, the R values being in the 5.6–6.5 Ω range. In contrast, at a temperature of 60 °C (Fig. 4d) the GC and SC supports exhibit a better performance than the AC and Vulcan XC-72R samples. More specifically, the smallest resistance was found for the SC sample ($\sim 0.8 \Omega$).

4. Conclusions

In summary, highly graphitic carbon nanocoils were synthesised by the heat treatment (900 °C) of Ni impregnated carbon spherules obtained by the hydrothermal processing of saccharides (sucrose, glucose and starch). These carbon nanostructures have a high crystallinity with a d_{002} -spacing of 0.340 nm and a crystallite size perpendicular to the basal plane L_c of 12 nm. They exhibit a good electrical conductivity and a very open and accessible structure with a BET surface area of around 150 m² g⁻¹, which can be identified with the external surface area. These nanostructures are good supports for PtRu nanoparticles, which are widely dispersed over this material. This investigation of carbon nanocoils that support PtRu nanoparticles as electrocatalysts for the electrooxidation of methanol shows that this catalytic system exhibits an activity greater than that measured in the case of a conventional support (Vulcan XC-72R). We believe that this high electrocatalytic activity is a consequence of the fact that these carbon nanocoils display a good combination of electrical conductivity, derived from their graphitic structure with a large and widely accessible surface area that allows the diffusional resistances to be minimized. The fact that these electrocatalytic supports can be obtained from cheap and easily available precursors (saccharides) offers a novel low-cost route for preparing such materials on a large scale.

Acknowledgments

The financial support for this research work provided by the Spanish MCyT (MAT2005-00262) is gratefully acknowledged. MS acknowledges the assistance of the Spanish MCyT in awarding a FPU grant. G.A. acknowledges the financial support of the Polish grant DS 31-129/2007.

References

- [1] Y. Saito, K. Hamaguchi, R. Mizushima, S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo, *Appl. Surf. Sci.* 146 (1999) 305–311.
- [2] J. Yu, E.G. Wang, X.D. Bai, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2226–2228.
- [3] M.J. Ledoux, R. Vieira, C. Pham-Huu, N. Keller, *J. Catal.* 216 (2003) 333–342.
- [4] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* 40 (2002) 1775–1787.
- [5] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, *Appl. Phys. A* 78 (2004) 981–987.
- [6] K.W. Park, Y.E. Sung, S. Han, Y. Yun, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 939–944.
- [7] S.J. Han, Y.K. Yun, K.W. Park, Y.E. Sung, T. Hyeon, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1922–1925.
- [8] T. Hyeon, S. Han, Y.E. Sung, K.W. Park, Y.W. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4352–4356.
- [9] E. Frackowiak, G. Lota, T. Cacciaguerra, F. Béguin, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 129–132.
- [10] A.L. Ocampo, M. Miranda-Hernández, J. Morgado, J.A. Montoya, P.J. Sebastian, *J. Power Sources* 160 (2006) 915–924.
- [11] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P.V. Samant, J.B. Fernandes, *Carbon* 44 (2006) 2516–2522.
- [12] Y. Chunwei, H. Xinguo, W. Dianlong, D. Changsong, Z. Liang, J. Haibo, A. Simeon, *J. Power Sources* 160 (2006) 187–193.
- [13] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Carbon* 39 (2001) 2211–2214.
- [14] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ionics* 152/153 (2002) 43–50.
- [15] R. Yang, X. Qiu, H. Zhang, J. Li, W. Zhu, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, *Carbon* 43 (2005) 11–16.
- [16] X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 597–601.
- [17] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Carbon* 44 (2006) 468–474.
- [18] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources* 155 (2006) 95.
- [19] G. Wu, Y.-S. Chen, B.-Q. Xu, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1237.
- [20] U. Krewer, M. Christov, T. Vidakovic, K. Sundmacher, *J. Electroanal. Chem.* 589 (2006) 148.
- [21] Z.-B. Wang, G.-P. Yin, Y.-Y. Shao, B.-Q. Yang, P.-F. Shi, P.-X. Feng, *J. Power Sources* 165 (2007) 9.
- [22] M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadkaree, *J. Colloid Interface Sci.* 192 (1997) 250.

